

SÉRIE A, N° 2061

N° D'ORDRE :
2928

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ TIOLLAIS

Pharmacien supérieur

Professeur à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Rennes

Professeur à l'Ecole d'Architecture de Rennes

Inspecteur régional des Pharmacies

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALDIMINES DÉRIVÉES
DES ALDÉHYDES ACYCLIQUES

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Janvier 1944 devant la Commission d'examen

MM. G. DUPONT, Président

E. DARMOIS

G. VAVON

} Examinateurs

RENNES

IMPRIMERIES RÉUNIES (société coopérative), 22, RUE DE NEMOURS

1944

SÉRIE A, N° 2061

N° D'ORDRE :
2928

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ TIOLLAIS

Pharmacien supérieur

Professeur à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Rennes

Professeur à l'Ecole d'Architecture de Rennes

Inspecteur régional des Pharmacies

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALDIMINES DÉRIVÉES
DES ALDÉHYDES ACYCLIQUES

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Janvier 1944 devant la Commission d'examen

MM. G. DUPONT, Président

E. DARMOIS

G. VAVON

} Examinateurs

RENNES

IMPRIMERIES RÉUNIES (société coopérative), 22, RUE DE NEMOURS

1944

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. P. MONTEL.

PROFESSEURS

MM.		MM.	
Charles PÉREZ T	Zoologie.	CROZE T	Physique théorique et Physique céleste
L. BLARINGHEM T	Botanique.	DUPONT T	Théories chimiques.
G. JULIA T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	VALIRON T	Calcul différentiel et Cal- cul intégral.
C. MAUGUIN . . T	Minéralogie.	BARRABÉ	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. DENJOY . . . T	Géométrie supérieure.	F. PERRIN	Théories physiques.
L. LUTAUD . . . T	Géographie physique et géologie dynamique.	VAVON T	Analyse et mesures chi- miques.
G. BRUHAT . . . T	Physique.	G. DARMOIS . . . T	Mathématiques générales.
E. DARMOIS . . T	Enseignem ^{nt} de Physique.	CHATTON T	Biologie maritime.
A. DEBIERNE . . T	Electronique et Radioac- tivité.	AUBEL	Chimie biologique.
L. DUNOYER . . T	Chimie physique	Jacq ^{es} BOURCART	Géographie physique et Géologie dynamique.
M. JAVILLIER . . T	Chimie biologique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE	Physique générale et Ra- dioactivité.
Henri VILLAT . T	Mécanique des fluides et applications.	PLANTEFOL . . . T	Botanique.
Ch. JACOB . . . T	Géologie.	CABANNES T	Recherches physiques.
P. PASCAL . . . T	Chimie générale.	GRASSÉ T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
M. FRÉCHET . . T	Calcul des probabilités et Physique mathémat.	PRÉVOST	Chimie organique.
E. ESCLANGON . T	Astronomie.	BOULIGAND . . .	Mathématiques.
H. BÉGHIN . . . T	Mécanique physique et expérimentale.	CHAUDRON . . .	Chimie.
FOCH T	Mécanique expérimentale des fluides.	WYART	Minéralogie.
PAUTHENIER . . T	Electrotechnique génér ^{le} .	TEISSIER	Zoologie.
DE BROGLIE . . T	Théories physiques.	MANGENOT	Biologie végétale (P.C.B.)
CHRÉTIEN	Optique appliquée.	P. AUGER	Physique.
PRENANT T	Anatomie et Histologie comparées.	MONNIER	Physiologie générale.
COMBES T	Physiologie végétale.	PIVETEAU	Géologie.
GARNIER T	Application de l'analyse à la Géométrie.	ROCARD	Physique.
PÉRÈS T	Mécanique rationnelle.	H. CARTAN	Calcul différentiel.
HACKSPILL . . . T	Chimie minérale.	SCHAEFFER . . . T	Physiologie générale.
TOUSSAINT . . .	Technique aéronautique.	LAFFITE	Chimie (P. C. B.).
M. CURIE	Physique (P. C. B.).	LERAY	Mécanique théorique des fluides.
G. RIBAUD . . . T	Hautes températures.	FAVART	Calcul des probabilités et Physique mathémat.
CHAZY T	Mécanique analytique.	COULOMB T	Physique du Globe.
GAULT T	Chimie (P. C. B.).	M ^{lle} COUSIN . . .	Biologie animale (P.C.B.)

Secrétaire. Ch. MONIER.



A

MON MAÎTRE,

MONSIEUR M. SOMMELET,

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Pharmacien honoraire des Hôpitaux.

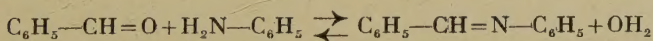
Hommage de profonde gratitude
et de respectueuse affection.

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES SUR LES ALDIMINES DÉRIVÉES DES ALDÉHYDES ACYCLIQUES

INTRODUCTION

Les aldimines résultent de la réaction équimoléculaire d'un aldéhyde sur une amine primaire avec élimination d'une molécule d'eau. Le premier représentant connu de cette classe de composés, la benzyldène-aniline, fut obtenue par GERHARDT et LAURENT (1) en chauffant un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'aniline. La nature exacte du produit obtenu se trouvait en même temps définie par le fait que les mêmes savants reconnaissaient que cette aldimine mise à bouillir, avec la solution d'un acide minéral, fixe, suivant un processus exactement inverse de celui de sa formation, une molécule d'eau avec retour à ses générateurs :

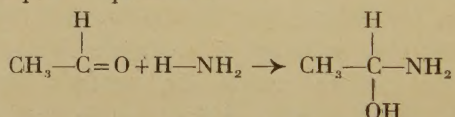


Une transformation conduisant aux combinaisons répondant à ce type n'apparaît possible que si l'on

fait intervenir, en dehors de l'aldéhyde, l'ammoniaque ou une amine primaire, à l'exclusion des amines secondaires et tertiaires.

L'ammoniaque, en solution dans l'éther, réagit, en effet, sur les aldéhydes acycliques de faible poids moléculaire en donnant des produits d'addition, dont la composition correspond à la fixation d'une molécule d'ammoniaque sur une molécule d'aldéhyde : $R-CHO, NH_3$. Les combinaisons moléculaires de ce genre, connues sous le nom d'aldéhydats d'ammoniaque, se présentent parfois à l'état solide ; elles sont, excepté le dérivé de l'aldéhyde acétique CH_3-CHO, NH_3 , relativement instables ; abandonnées au contact de l'air humide ou traitées par les acides dilués, elles se résolvent, facilement, en leurs composants, aldéhyde et ammoniaque.

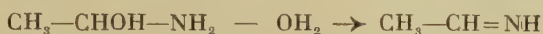
On a souvent considéré que la réaction productrice des aldéhydats d'ammoniaque implique une addition des matériaux constitutifs, NH_2 et H de la molécule d'ammoniaque à la double liaison $C=O$ de l'aldéhyde. La formation du dérivé de l'éthanal devait, alors, être interprété par l'équation :



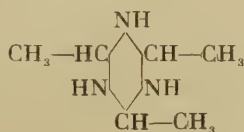
L'aldéhydate d'ammoniaque prendrait la forme d'un aminoalcool dont les deux groupes fonctionnels se rattacheraient au même atome de carbone, ce qui se trouverait en rapport avec son instabilité.

Il n'existe pas de preuve décisive en faveur de cette constitution particulière ; il faut même signaler que l'aldéhydate d'ammoniaque de l'éthanal fournit, à la détermination de poids moléculaire, des valeurs intermédiaires à celles qu'exigerait la formule d'un dimère et celle d'un trimère (2) (3).

Le même composé, cependant, soumis à l'action prolongée du vide sec, perd de l'eau et se transforme en une substance cristallisée, de saveur alcaline, fusible vers 85° , distillant à 123° - 124° sous la pression ordinaire. DELÉPINE a élucidé complètement ce phénomène : l'aldéhydate d'ammoniaque, perdant une molécule d'eau, se convertit d'abord en l'aldimine la plus simple qu'on puisse dériver de l'éthanal, l'éthylidène-imine.

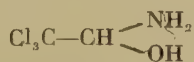


mais cette dernière, incapable de subsister à l'état libre, sous sa forme simple, se polymérise en un trimère, la triméthyl-2.4.6. hexahydrotriazine-1.3.5.



L'étude thermochimique du dernier composé et celle de l'aldéhydate d'ammoniaque ont conduit DELÉPINE à considérer l'aldéhydate d'ammoniaque qui a servi de point de départ comme le trihydrate du polymère de l'éthylidène-imine $(\text{CH}_3\text{—CH=NH})_3, 3 \text{ OH}_2$ (4).

Le chloral se comporterait de façon analogue ; il fixe, à l'état anhydre une molécule d'ammoniaque en donnant naissance au chloral-ammoniaque, communément représenté par la formule



BÉHAL et CHOAY (5) ont montré que ce composé, déshydraté dans des conditions appropriées, engendre l'imine $\text{Cl}_3\text{C—CH=NH}$, instable comme l'éthylidène-imine et qui, comme elle, n'est connue que sous sa

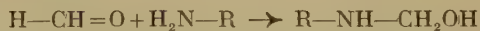
forme trimère $(\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{NH})_3$; les deux savants qui l'ont étudiée ont même constaté que cette dernière existe sous deux modifications isomériques fusibles, l'une à $105^\circ-106^\circ$, l'autre à $150^\circ 5$. L'isomérisie de ces deux chloralimides peut être interprétée en considérant leur mode de représentation cyclique hexagonal et reconnaît, probablement, une cause de même nature que l'isomérisie des thioaldéhydes polymères (6).

L'aldéhyde formique occupe une place à part en ce qui concerne son comportement vis-à-vis de l'ammoniaque. On sait, depuis Boutlerow, que le mélange de ces deux composés détermine la formation de l'hexaméthylène-tétramine dont la structure semble être aujourd'hui connue en détail.

C'est là le seul produit direct saisissable de la réaction indiquée, mais il est bien probable qu'il résulte de la transformation de produits intermédiaires de constitution plus simple, de la nature des aldéhydates d'ammoniaque, tels que des méthanol-amines :

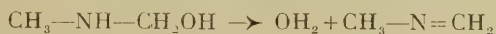


L'action de l'aldéhyde formique sur les amines primaires aliphatiques a conduit à des résultats qui lui sont également propres. L'étude en est due surtout à L. HENRY (7) (8). Ce savant a observé que si l'on met en contact des solutions d'aldéhyde formique et d'une alcoylamine primaire, une vive réaction se déclare ; il y a, alors, addition molécule à molécule des deux réagissants avec production des dérivés substitués à l'azote de la méthanol-amine inconnue $\text{CH}_2\text{OH}-\text{NH}_2$.

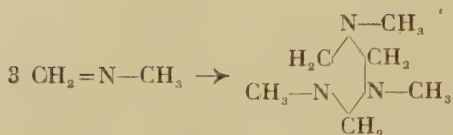


Les aminoalcools, ainsi formés, donnent, quand il s'agit des premiers termes, avec l'eau, des solutions

d'où le carbonate de potassium les reprécipite sous forme d'huiles ; ils peuvent être desséchés à l'aide du même sel et se présentent alors sous la forme de liquides incolores, peu réfringents, plus légers que l'eau, mais indistillables comme tels. Ils sont, par leur fonction hydroxylée, particulièrement réactifs, se décomposent sous l'influence déshydratante des alcalis caustiques. L'alcool méthylaminométhylrique, par exemple, se transforme, par perte d'eau, au contact de la potasse sèche, en donnant lieu à la production d'une imine, la méthylène-imine N-méthylée.



Cette imine est isolée sous la forme d'un liquide distillant à 166°. Cette température d'ébullition est trop élevée pour un composé de formule aussi simple que $\text{CH}_2=\text{N—CH}_3$. En effet, CAMBIER et BROCHET (9) (10) déterminant par la méthode d'Hofmann la densité de vapeur de ce composé, trouvaient, à 100°, la valeur 3,95, la valeur théorique étant 1,48 pour $\text{CH}_2=\text{N—CH}_3$; en opérant à 185°, on observait par contre, une densité de vapeur égale à 1,56. Cette différence suggérait que l'imine devait, au voisinage de 100°, se trouver sous forme de polymère, tandis qu'à 185°, elle se trouvait complètement dissociée en molécules simples. La conclusion, que l'on pouvait tirer de ces faits, était la suivante : la méthylène-méthylimine distillant à 166°, se présente, dans les conditions ordinaires, sous la forme d'un polymère résultant de l'association de trois molécules de la forme simple ; le mode d'association pouvait être facilement représenté par une formule de structure cyclique contenant un anneau à six maillons, celle du dérivé N-triméthylé de l'hexahydrotriazine.



L. HENRY a pu montrer que les méthylènes-alcoylimines $\text{CH}_2=\text{N}-\text{R}$ que l'on pouvait réaliser, de la même façon que les dérivés N-méthylés précédemment décrits, en partant de l'aldéhyde formique et d'une amine homologue de la méthylamine, ont, toutes, la même propriété de se polymériser sous la forme de trimères sans pouvoir exister à l'état monomère.

Le savant belge (11) (12) a continué par la suite cette étude en l'étendant aux homologues de l'aldéhyde formique. Le détail des recherches qui se rapportent à ce nouveau sujet, ainsi que des conclusions qui ont pu en être tirées, sont formulés par L. HENRY (11) dans les termes suivants :

« J'ai étudié cette réaction dans la série des
« aldéhydes aliphatiques depuis l'étage C_2 jusqu'à
« l'étage C_7 , à part le terme C_6 que je n'ai pas pu
« me procurer. Sur ces divers composés, j'ai fait
« réagir les amines monoalcooliques depuis C_1
« jusqu'à C_5 .

« J'ai obtenu, ainsi, une série assez riche de bases
« ou imines d'aldéhydes monosubstituées de la for-
« mule générale :



« Toutes constituent des composés parfaitement
« définis, des liquides incolores, mobiles, très
« odorants, à point d'ébullition déterminé et
« constant.

« Les circonstances de leur formation me permettent d'établir les propositions générales suivantes :

« a) La réaction des amines monoalcooliques $C_nH_{2n+1}-NH_2$ sur les aldéhydes $C_nH_{2n+1}-CHO$ est d'autant plus intense et plus énergique que le poids moléculaire de l'aldéhyde et celui de l'amine elle-même sont moins élevés, c'est-à-dire que les composants $-CHO$ et $-NH_2$ représentent une fraction plus considérable en poids des molécules totales. »

« b) *L'aptitude à la polymérisation des imines*



« ainsi obtenues dépend des mêmes circonstances, mais surtout de l'élévation du poids moléculaire du radical aldéhydique C_nH_{2n} . La polymérisation de l'imine méthylométhylénique $CH_2=N-CH_3$ Eb. = 166° est totale; elle est considérable encore à l'étage C_2 dans l'imine méthyléthylidénique $C_2H_4=N-CH_3$; elle diminue successivement en C_2 , C_3 , C_4 , C_5 ; elle est presque nulle en C_7 dans l'œnanthol.

« Toutes choses égales d'ailleurs, cette aptitude à la polymérisation des imines aldéhydiques dépend également de l'élévation du poids du radical C_nH_{2n+1} de l'amine réagissante. Déjà l'aldéhyde isobutylique ne fournit pas ou presque pas d'imine isobutylénique polymérisée $C_3H_7-CH=N-$ avec la propyl-, l'isobutyl- et l'isoamylamine ».

Il résulte de ce qui précède que les dérivés azotés des aldéhydes dont la formule de structure contient le groupement $C=N-R$ caractéristique de la fonction imine marquent une tendance variable à la polymé-

sation. Les imines dérivant d'un aldéhyde acyclique et de l'ammoniaque comme l'éthylidène-imine et la chloralimide ne sont pas connues sous un état moléculaire qui correspond à la formule simple : on ne peut les isoler que sous une forme trimère à laquelle on attribue une formule de constitution cyclique hexagonale.

Parmi les aldimines, N-alcoylées qui résultent de l'action directe d'un aldéhyde acyclique sur une amine primaire également acyclique il faut faire deux groupes. Le premier comprendrait alors les imines de formule $\text{CH}_2=\text{N}-\text{R}$, obtenues au moyen de l'aldéhyde formique, qui se polymérisent au moment même de leur formation en dérivés de l'hexahydrotriazine ; quant au deuxième groupe il y faudrait faire entrer les aldimines qui se rattachent aux aldéhydes homologues du méthanal. On n'a aucun renseignement précis au sujet de leur polymérisation ; si en effet, on trouve le phénomène mentionné dans certaines publications de L. HENRY, il n'y est question ni des conditions de sa réalisation, ni de données relatives à la nature réelle des composés qu'il peut engendrer.

Cette idée de la production de polymères aux dépens de la forme simple des aldimines aliphatiques non méthyléniques se retrouve dans l'exposé des résultats de certains travaux dus à STÖRMER et VON LEPEL (13), à KAHOVEC, en 1939 (14), et à LAURENT, en 1942 (15).

Le but de contribuer à l'étude de cette question de polymérie nous a inspiré les recherches dont nous rendons compte dans ce mémoire ; celles-ci ont été entreprises en vue d'acquérir une connaissance plus approfondie des aldimines dérivées d'aldéhydes homologues du méthanal et d'amines primaires appartenant à la série acyclique, de leur préparation, de leurs propriétés, de leur transformation éventuelle en poly-

mères. Notre intention était d'obtenir un nombre assez grand de ces dérivés azotés des aldéhydes en mettant en œuvre, comme matières premières, des composés possédant des poids moléculaires et des structures chimiques assez variés pour nous permettre, le cas échéant, de formuler quelques conclusions relativement aux propriétés particulières et plus spécialement à la stabilité des produits obtenus.

Les aldimines étant, d'autre part, pourvues d'une réactivité voisine de celle des aldéhydes, nous avons appliqué à quelques-unes d'entre elles diverses réactions intéressant leur double liaison.

Ce travail a été commencé en 1936, il n'a pas dépendu de nous de le réaliser dans les conditions de temps que nous avions initialement prévues.

Nous présenterons les résultats de nos recherches conformément au plan suivant :

Ce travail comprend trois parties :

La première partie consacrée à la préparation et à la détermination des propriétés physiques des aldimines est divisée en 7 chapitres :

CHAPITRE I. — Obtention de quelques matières premières.

CHAPITRE II. — Généralités sur la préparation des aldimines.

CHAPITRE III. — Aldimines dérivées d'aldéhydes aliphatiques et d'alcoylamines saturés.

CHAPITRE IV. — Aldimines dérivées d'aldéhydes saturés aliphatiques et d'alcoylamines éthyléniques.

CHAPITRE V. — A) Aldimines dérivées d'aldéhydes éthyléniques aliphatiques et d'alcoylamines saturées.
B) Aldimines dérivées d'aldéhydes éthyléniques aliphatiques et d'alcoylamines éthyléniques.

CHAPITRE VI. — Aldimines dérivées d'aldéhydes saturés aliphatiques et de la cyclohexylamine.

CHAPITRE VII. — Aldimines dérivées d'aldéhydes saturés aliphatiques et de la benzylamine.

La 2^e partie traite de la stabilité et des transformations spontanées des aldimines.

Elle se divise en 4 chapitres :

CHAPITRE I. — Quelques données relatives à l'altération des aldimines.

CHAPITRE II. — Recherche d'un polymère défini.

CHAPITRE III. — Étude de l'altération des aldimines d'après la variation de leur indice de réfraction.

CHAPITRE IV. — Comparaison des points d'ébullition et des densités des aldimines. Réfractions moléculaires. Exaltation due à la double liaison $C=N$.

La troisième partie est relative à l'étude de la transformation chimique des aldimines sous l'influence de quelques réactifs appropriés.

Elle comprend trois chapitres :

CHAPITRE I. — Hydrogénation des aldimines ; formation d'amines secondaires :

a) au moyen de l'alcool et du sodium,

b) par catalyse avec le nickel de Raney.

CHAPITRE II. — Action des organo-magnésiens.

CHAPITRE III. — Action de l'acide cyanhydrique ; préparation des nitriles α -aminés.

CONCLUSIONS.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Chimie Organique de l'École de Médecine et de Pharmacie de

RENNES, suivant les indications données par Monsieur le Professeur SOMMELET. Nous exprimons ici à notre Maître notre profonde reconnaissance pour avoir bien voulu accepter de diriger nos recherches.

Monsieur le Professeur DUPONT nous a fait le grand honneur d'accepter la présidence de cette thèse. Nous tenons à lui en exprimer ici notre respectueuse reconnaissance, ainsi qu'à Monsieur le Professeur DARMOIS et Monsieur le Professeur VAVON, qui ont bien voulu faire partie de notre Jury.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation et Propriétés physiques d'Aldimines

CHAPITRE I

OBTENTION DE QUELQUES MATIÈRES PREMIÈRES

La préparation des aldimines décrites dans ce mémoire a exigé la mise en œuvre d'aldéhydes et d'amines divers.

Les aldéhydes utilisés appartiennent tous à la série acyclique et sont soit des aldéhydes de la série $C_nH_{2n}O$, soit de la série $C_nH_{2n-2}O$. Parmi les premiers, on a eu recours aux aldéhydes acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, n-heptylique, n-octylique, n-nonylique, n-décylique, méthyl-2 n-nonylacétique.

Parmi les seconds, il n'a été employé que l'aldéhyde crotonique.

Les aldéhydes utilisés ont été avant l'emploi des-séchés avec soin sur le sulfate de sodium anhydre, puis, rectifiés dans un courant de gaz carbonique sec.

Les amines mises en réaction sont des amines acycliques saturées comme la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, l'isopropylamine, la n-butylamine, la butylamine-2, l'isoamylamine ; une amine éthylénique : l'allylamine, une amine cyclanique : la cyclohexylamine, et une aralcoylamine : la benzylamine.

La plupart de ces composés ont pu être trouvés dans le commerce. Ils ont été purifiés suivant le mode de traitement le plus favorable au résultat cherché.

Les amines primaires sont obtenues à partir de leur chlorhydrate. L'amine en est déplacée par la lessive de soude concentrée, desséchée sur la potasse, puis distillée si le point d'ébullition est suffisamment élevé.

Dans le cas de la monométhylamine et de la monoéthylamine, le déplacement est effectué par une solution de soude, et l'amine entraînée passe sur une colonne desséchante, formée de potasse solide et de calcium métallique. Elle vient se condenser dans un flacon placé dans un mélange réfrigérant. L'amine ainsi libérée est pesée.

On a préparé spécialement les amines suivantes : isopropylamine, n-butylamine, amino-2 butane, cyclohexylamine par réduction des oximes de la propanone, du butanal, de la butanone et de la cyclohexanone, au moyen du sodium et de l'alcool absolu. Nous croyons devoir indiquer les détails de leur mode d'obtention.

AMINO-2 PROPANE (*isopropylamine*).

L'oxime de la propanone a été obtenue en faisant réagir 1 mol. 20 de chlorhydrate d'hydroxylamine sur une molécule d'acétone.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine est dissous dans le minimum d'eau distillée. On ajoute à la dissolution ainsi obtenue l'acétone, puis, par petites portions, 100 gr. (1 mol. 20) de bicarbonate de sodium en agitant

après chaque addition. Quand tout le bicarbonate est employé, et qu'il n'y a plus de dégagement gazeux, on agite pendant quelques heures puis on extrait l'oxime à l'éther, on évapore le solvant à basse température. L'oxime restante est séchée rapidement sur papier filtre.

Pour la réduction de l'oxime on utilise deux fois la quantité théorique de sodium et on emploie un nombre de centimètres cubes d'alcool représenté par le décuple du poids de sodium utilisé.

L'oxime dissoute dans la quantité nécessaire d'alcool absolu est introduite dans un ballon tubulé. Ce ballon est surmonté d'un bon réfrigérant que l'on met en rapport avec deux barboteurs de Cloez contenant de l'acide chlorhydrique au 1/10 et montés en sens inverse. Enfin, le dernier barboteur est suivi d'un tube à dégagement plongeant dans l'acide chlorhydrique au 1/10.

Le sodium est introduit par morceaux de 5 à 10 gr. grâce à la tubulure du ballon. Quand tout le sodium a été ajouté, on chauffe au bain d'huile jusqu'à disparition complète de ce métal. Après refroidissement, le contenu du ballon est décomposé par addition de glace.

La solution alcoolique d'amine est distillée. Le distillat est recueilli dans une quantité suffisante d'acide chlorhydrique au 1/10 auquel en fin d'opération on ajoute le contenu des barboteurs. La totalité de ce liquide est concentrée d'abord dans le vide, puis à la pression ordinaire. On dessèche à nouveau dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Le chlorhydrate d'amine ainsi obtenu est dissous dans le moins possible d'eau et le mélange est additionné de soude concentrée. L'amine libérée est recueillie par décantation, séchée sur la potasse, puis rectifiée.

Une opération portant sur 20 gr. d'oxime de l'acétone a donné un rendement de 77 % en isopropylamine distillant à 32°.

AMINO-1 BUTANE (*n-butylamine*).

L'oxime de l'aldéhyde *n*-butyrique obtenue de la même façon que l'oxime précédente est un liquide bouillant à 151° (Rendement 80 %).

La réduction de cette oxime est conduite comme ci-dessus. Le chlorhydrate de butylamine résultant se forme avec un rendement de 77 %.

L'amine déplacée par la soude est extraite à l'éther. Après séchage sur la potasse, elle distille à 76°-77°.

AMINO-2 BUTANE (*butylamine-2*).

L'oxime de la butanone est un liquide huileux bouillant à 152°-153° (Rendement 72 %). Sa réduction conduit après neutralisation de l'amine formée au chlorhydrate de l'amino-2 butane avec un rendement brut de 80 %. Cette amine avait déjà été obtenue suivant une méthode analogue par G. FREYRON (16) avec un rendement de 35 à 40 %.

L'amine déplacée de son chlorhydrate, puis extraite à l'éther, et séchée sur la potasse, bout à 63°.

AMINO CYCLOHEXANE (*cyclohexylamine*).

L'oxime de la cyclohexanone s'obtient facilement par le procédé déjà indiqué. Elle forme un solide cristallisé que l'on essore et sèche. La réduction permet d'obtenir la cyclohexylamine puis son chlorhydrate qui se forme avec un rendement de 90 %. Cette amine pure bout à 133°-134°.

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LA PRÉPARATION
DES ALDIMINES

Le mode opératoire auquel on recourt pour la préparation des aldimines est le suivant.

Un matras contenant l'amine primaire plonge dans un mélange réfrigérant de glace et sel quand il s'agit d'amines facilement volatiles ($\text{CH}_3\text{—NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{—NH}_2$, iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{—NH}_2$), dans la glace seule pour les autres. Une ampoule à robinet permettra d'ajouter, au moment voulu, l'aldéhyde à faire réagir. Un agitateur mécanique est disposé pour brasser continuellement la masse de réaction.

Pour effectuer la condensation, on ajoute l'aldéhyde goutte à goutte en ayant soin de régler le débit de telle sorte que soit évité tout échauffement.

Après que le premier quart de l'aldéhyde est introduit, l'addition peut être faite plus rapidement; quand l'aldéhyde a été ajouté en totalité à l'amine, on continue l'agitation pendant une demi-heure. On laisse ensuite revenir le produit de la réaction à la température du laboratoire en retirant le matras du mélange réfrigérant. On constate, alors, le plus souvent, que la réaction est, dès ce moment, déjà avancée, ce que rend apparent la séparation d'une couche aqueuse inférieure. Dans d'autres cas, le mélange reste homogène mais est devenu sirupeux, ce qui correspond, sans doute, à la formation d'un aminoalcool intermédiaire R—CHOH—NH—R' . Lors de la préparation

des imines à poids moléculaire plus élevé, il peut y avoir formation de cristaux de l'amino-alcool supposé qui fondent dès que le liquide est revenu à la température ordinaire. La séparation d'eau, à cette phase de l'opération, se manifeste sans cause visible et doit être complétée par l'action d'un déshydratant, sulfate de sodium calciné, acétate de sodium fondu, potasse ou baryte caustique. Le réactif le mieux approprié à cet effet est la potasse. Celle-ci est capable d'assurer la déshydratation de l'amino-alcool transitoire, puis la dessiccation préliminaire de l'imine qui en résulte ; l'imine est finalement séchée sur la baryte caustique.

Le produit obtenu est transvasé dans une ampoule à décanter ; une baguette de verre introduite dans la partie rétrécie empêche la potasse de tomber au fond de l'ampoule. On laisse en contact jusqu'au lendemain pour permettre à la réaction de se terminer.

Pratiquement, pour déshydrater l'amino-alcool, on introduit deux ou trois morceaux de potasse en cylindres. L'eau saturée de potasse vient se rassembler à l'extrémité inférieure de l'ampoule. On la soutire au fur et à mesure de sa séparation. Il faut agiter souvent pour permettre à l'eau de se rassembler.

Après 24 heures de repos, on recueille l'imine brute qu'on reçoit dans un flacon contenant de la baryte anhydre et laisse encore en contact 24 heures en agitant de temps en temps.

Le liquide est alors filtré et soumis à la rectification dans un ballon à col court muni d'une colonne de Crismer de longueur variable avec le point d'ébullition du produit attendu.

Pour les aldéimines à poids moléculaire élevé, la rectification est faite sous pression réduite.

Les distillations ont été conduites à la vitesse d'une goutte par seconde ; cette vitesse semble suffisante.

pour permettre la séparation de l'amine non transformée s'il s'agit d'une aldimine dérivée d'une amine gazeuse ou facilement volatile. L'analyse doit être faite aussitôt que possible après la distillation. La rectification est renouvelée de façon à obtenir un produit aussi pur que possible. La distillation répétée présente cependant l'inconvénient d'augmenter l'importance du résidu obtenu. La proportion de ce résidu de distillation est relativement plus faible quand il s'agit d'aldimines à chaîne ramifiée ou dérivées d'aldéhydes en C_n ayant $n \geq 7$.

D'ailleurs, les imines s'altèrent visiblement au cours de leur conservation avec modification de leurs constantes physiques.

Toutes les imines préparées au cours de ce travail sont facilement hydrolysables par les acides minéraux dilués. Quelques-unes sont susceptibles de donner des produits d'addition plus ou moins stables à l'air, avec le bisulfite de sodium. L'iodure de méthyle peut se combiner avec formation d'un sel quaternaire solide, cristallisé, qui se décompose rapidement au contact de l'air.

Avant d'entrer dans les détails relatifs à l'obtention des aldimines dont nous avons réalisé ou essayé la préparation à l'état de pureté, nous croyons devoir indiquer brièvement l'ordre que nous avons adopté dans l'exposé qui va suivre.

Nous passerons successivement en revue, comme déjà indiqué dans l'introduction :

1°) Les aldimines dérivées de composés purement acycliques.

- a) d'un aldéhyde et d'une amine saturés d'hydrogène.
- b) d'un aldéhyde saturé et d'une amine éthylénique.

c) d'un aldéhyde éthylénique et d'une amine saturée.

2°) Les aldimines dérivées d'un aldéhyde acyclique saturé et d'une amine cyclique :

a) obtenues à partir de la cyclohexylamine.

b) obtenues à partir de la benzylamine.

La raison qui nous a fait recourir à la mise en œuvre de la cyclohexylamine et de la benzylamine était de pouvoir effectuer quelques comparaisons.

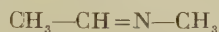
Les aldimines purement acycliques voient leur stabilité augmenter quand la chaîne devient ramifiée ; la chaîne carbonée de la cyclohexylamine contenant un atome de carbone disubstitué nous semblait devoir produire un effet semblable.

La benzylamine contenant d'autre part dans sa molécule le groupement d'atomes $\text{—CH}=\underset{\textstyle |}{\text{C}}\text{—CH}_2\text{NH}_2$

caractéristique de l'allylaminé, il nous a semblé qu'il y avait lieu de préparer, à son aide, quelques imines à comparer à celles que nous avons obtenues au départ de l'allylamine elle-même.

Dans chaque groupe d'aldimines, ainsi constitué, les différents termes sont présentés suivant l'ordre croissant de leurs poids moléculaires en rapprochant l'un de l'autre ceux qui dérivent d'un même aldéhyde.

CHAPITRE III

ALDIMINES DERIVEES
D'ALDEHYDES ALIPHATIQUES
ET D'ALCOYLAMINES SATURES(N-MÉTHYL) ÉTHANIMINE ⁽¹⁾*(Ethylidène-méthylamine)*

Cette imine a été signalée par KAHOVEC (14) ainsi que par LAURENT (15).

L'action de l'aldéhyde acétique sur la méthylamine qui conduit à cette imine a été réalisée au moyen de matières premières pures et sèches.

La méthylamine est introduite dans le récipient inférieur de l'appareil décrit page 23, refroidi par un mélange de glace et sel, l'aldéhyde acétique est placé dans l'ampoule à brome qui le surmonte. On fait tomber l'aldéhyde goutte à goutte dans l'amine. A chaque goutte il se produit un bruissement et quelques fumées blanches. L'aldéhyde doit être ajouté lentement afin d'éviter tout échauffement. Vers le milieu de l'opération on peut accélérer l'addition.

La réaction est effectuée sur 40 gr. d'aldéhyde acétique (0 mol. 90) et 27 gr. de méthylamine (0 mol. 87).

(1) La nomenclature utilisée ici est celle qu'emploie le traité de Chimie Organique de V. GRIGNARD (MASSON, Editeur, PARIS).

Elle dure une heure. L'agitation est finalement continuée pendant une heure puis on laisse le mélange se réchauffer jusqu'à la température du laboratoire. Le produit est transvasé dans une ampoule à décanter.

Il reste homogène pendant les 24 heures suivantes, mais en devenant assez visqueux. On ajoute, alors, de la potasse dans l'ampoule à décanter. On laisse en contact 24 heures. De l'eau se sépare et, après décantation, on parfait sur la baryte caustique la dessiccation de l'aldimine brute surnageante. On rectifie cette dernière au moyen d'une colonne de Crismer.

La distillation doit être conduite assez rapidement (une goutte à la seconde) de façon à soumettre le moins possible le produit au reflux et à l'action de la chaleur qui favorise son altération. On emploie comme réfrigérant un serpentín de verre refroidi par un mélange de glace et sel.

On recueille 27 gr. de distillat $Eb_{774} = 27^{\circ}-31^{\circ}$.

Le rendement est de 55 %. Il reste dans le ballon distillatoire un résidu jaune visqueux ; à la rectification dans le vide, ce dernier ne fournit aucun point fixe.

La fraction $Eb_{774} = 27^{\circ}-31^{\circ}$, soumise à une deuxième rectification, permet de séparer deux portions sensiblement de même poids : l'une $Eb_{774} = 26^{\circ}-29^{\circ}$, l'autre $29^{\circ}-31^{\circ}$. On obtient à nouveau un résidu visqueux, jaune brunâtre, ne semblant contenir aucun produit défini.

La fraction $Eb. = 26^{\circ}-29^{\circ}$ contient 26,10 ⁽¹⁾ et 26,59 ⁽²⁾ d'azote alors que la théorie demande 24,54 %. Cette teneur trop élevée est peut-être attribuable à une petite quantité de monométhylamine.

(1) Substance : 0,3745

(2) — 0,1459

SO_4H_2 N/5 utilisé : 34,9.

— 13,85.

Les constantes physiques de cet échantillon sont les suivantes :

n_D^{13} ⁽¹⁾ (1/2 heure après la distillation) = 1,4128.

D_4^{14} (environ 1 heure après la distillation) = 0,7873.

RM trouvée : 18,07 — PM trouvé : 71 ⁽²⁾ cal. 57.

Le fait que le poids moléculaire trouvé est trop élevé montre que le produit subit une altération rapide.

La fraction Eb. = 29°-32° présente un taux d'azote variant de 24,70 ⁽³⁾ à 25,02 ⁽⁴⁾ qui se rapproche, de façon plus marquée que ci-dessus, de la valeur théorique 24,54 pour l'imine.

Les constantes physiques sont :

n_D^{14} (1/2 heure après distillation) = 1,4108.

D_4^{14} = 0,7685.

RM trouvée : 18,43 — PM trouvé : 94 ⁽⁵⁾ (déterminé deux heures après la densité).

On pourrait donc considérer cette fraction Eb. = 29°-32° comme de l'imine contenant une certaine quantité d'un produit de polymérisation ainsi qu'en témoigne le poids moléculaire trop élevé.

Au surplus, cette même fraction, rectifiée à nouveau, distille pour la plus grande partie à 28°-29°.

Les données numériques suivantes, trouvées pour le nouveau distillat, semblent d'accord avec l'hypothèse précédemment formulée :

n_D^{12} (1/4 d'heure après distillation) = 1,4107.

D_4^{12} (1/2 heure après distillation) = 0,7578.

RM trouvée : 18,69 — PM trouvé : 70 ⁽⁶⁾.

(1) Les indices de réfraction ont été déterminés au réfractomètre de Fery et le calcul de la RM a été fait avec la formule

$$\text{de Lorenz-Lorentz } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d}.$$

(2) Substance : 0,3633 C_8H_8 = 15,7157 Δt = 1°66.

(3) — 0,2381 SO_4H_2 N/5 utilisé : 20,975.

(4) — 0,1377 — — 12,3.

(5) — 0,5241 C_6H_6 = 13,1326 Δt = 2°16.

(6) — 0,4935 — 13,0487 — 2°74.

L'ensemble de ces résultats montre que les propriétés physiques de l'éthylidène-méthylamine varient rapidement du fait de la distillation et du fait du temps.

On voit, en effet, les valeurs trouvées pour l'indice de réfraction, la densité, le poids moléculaire, varier selon le moment de leur détermination. Cette constatation devra être prise en considération quand il s'agira de la mesure des constantes physiques des aldimines dont la description va suivre. Cette mesure devra être effectuée aussitôt que possible après l'obtention des produits.

Les diverses particularités observées concernant l'éthylidène-méthylamine ont conduit à reprendre une nouvelle fois la préparation de ce composé en tenant compte, dans la mesure du possible, des indications obtenues et surtout en effectuant les opérations la concernant avec la rapidité requise.

Le produit préparé suivant le procédé déjà indiqué donne à la deuxième rectification : $Eb_{754} = 27^{\circ}5-28^{\circ}$. КАHOVEC indique $Eb. = 28^{\circ}$.

Constantes physiques : Toutes ont été déterminées aussitôt après la distillation et donnent les résultats suivants :

Indice de réfraction : (5 minutes après distillation) :
 $n_D^{13.5} = 1,4010$.

Densités : à $13^{\circ}5$ (15 minutes environ après distillation) :

$$D_4^{13.5} = 0,7516.$$

à 0° (environ 1/2 heure après la précédente) :

$$D_4^0 = 0,7691.$$

RM trouvée : 18,45.

Cryoscopie. Effectuée immédiatement après distillation.

Substance : 0,1090

Poids de C_6H_6 : 14,8084

$\Delta t = 0^{\circ}60$

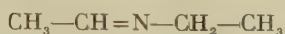
M = 62

Calculé : 57

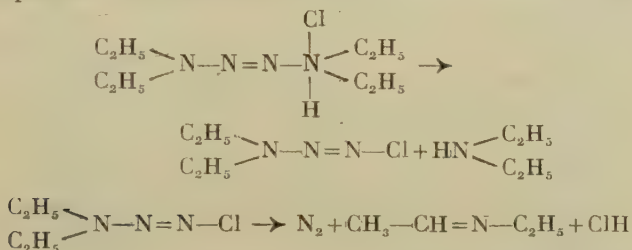
Il faut considérer ces constantes physiques comme approximatives puisque la modification de l'éthylidène-méthylamine est si rapide que les mesures même faites immédiatement ne correspondent qu'à un produit déjà partiellement altéré.

(N-ÉTHYL) ÉTHANIMINE

(Éthylidène-éthylamine)



L'éthylidène-éthylamine a déjà été préparée par L. HENRY (11) (12), puis par DELÉPINE (17); PICON (18) a étudié l'action qu'exerce le sodammonium sur ce composé. WIELAND et FRESSEL (19) ont signalé sa formation dans la décomposition du tétraéthyltétrazène d'après le schéma :



Enfin, SKITA et WULFF (20) l'ont utilisée pour la synthèse d' α -amino-acides.

La méthode indiquée plus haut nous a donné ce composé par condensation de 24 gr. (0 mol. 53) d'éthylamine anhydre avec 24 gr. (0 mol. 54) d'aldéhyde acétique (durée une heure, en refroidissant par glace et sel).

Le produit ainsi obtenu, amené à la température du laboratoire, est un liquide homogène très mobile constitué vraisemblablement par l'amino-alcool

$\text{CH}_3\text{—CHOH—NH—CH}_2\text{—CH}_3$. L'addition de potasse faite après 24 heures donne lieu à une déshydratation immédiate que nous avons laissée se poursuivre pendant le même temps. L'imine brute recueillie et séchée sur la baryte caustique, puis soumise à la rectification, fournit 30 gr. d'imine bouillant entre 47° et 50° (rendement 77 %).

Une deuxième rectification conduit à l'éthylidène éthylamine pure bouillant à 48° sous 774 mm , chiffre en accord avec les données recueillies auparavant par L. HENRY et par DELÉPINE.

L'éthylidène-éthylamine est un liquide mobile, d'odeur piquante, désagréable. Conservée en flacon bouché, elle se colore peu à peu en jaune. Sa stabilité, tout en étant assez faible, est supérieure à celle de l'homologue inférieur.

Analyse.

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1830	0,1525	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	12,75	10,45	
N %	19,51	19,19	19,69

Cryoscopie.

Poids de produit : 0,2057	Poids de C_6H_6 : 16,3425
$\Delta t = 0^\circ 88$	$M = 72$ Calculé : 71

Constantes physiques :

Indice de réfraction (un quart d'heure après la distillation) :

$$n_D^{13} = 1,3953.$$

Densité (une demi-heure après la distillation pour 13° et une heure pour 0°) ⁽¹⁾.

$$D_4^{13} = 0,7259$$

$$D_4^0 = 0,7395$$

RM trouvée : 23,50.

(1) Les densités des imines suivantes ont été déterminées dans les mêmes conditions.

(N-PROPYL) ÉTHANIMINE*(Ethyliidène-propylamine)*

Ce composé a déjà été signalé par L. HENRY (II).

Il est obtenu par la condensation de 16 g. 5 (0 mol. 27) de propylamine normale avec 12 g. (0 mol. 27) d'aldéhyde acétique. Après traitement approprié on isole une fraction passant à la distillation de 73° à 77° pesant 16 gr. (Rendement 69 %).

Une deuxième rectification indique le point d'ébullition de 74°-75° sous 760 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. L. HENRY donne Eb. = 75°-77°.

L'éthyliidène-propylamine est un liquide incolore qui jaunit peu à peu en même temps que l'indice de réfraction varie assez rapidement.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1617	0,1104	C ₅ H ₁₁ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé. . .	9,70	6,45	
N %	16,80	16,36	16,45

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,1997	Poids de C ₆ H ₆ : 15,2228
$\Delta t = 0^{\circ}82$	M = 81
	Calculé : 85

Constantes physiques :

Indice de réfraction pris une demi-heure après la distillation :

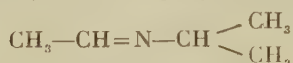
$$n_D^{14} = 1,4083.$$

Densités :

$$D_4^{14} = 0,7500$$

$$D_4^0 = 0,7649$$

RM trouvée : 28,02.

(N-ISOPROPYL) ÉTHANIMINE*(Éthylidène-isopropylamine)*

20 gr. (0 mol. 34) d'isopropylamine anhydre condensés avec 15 gr. (0 mol. 34) d'aldéhyde acétique donnent cette imine suivant le mode opératoire déjà indiqué.

En recueillant la partie passant à la distillation entre 57° et 60° on obtient 20 gr. de produit (rendement 69 %).

Après une deuxième rectification, cette imine bout à 58°-59° sous 754 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

L'éthylidène-isopropylamine est un liquide incolore qui jaunit peu à peu, mais se montre plus stable que ses homologues inférieurs déjà préparés.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl):

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3157	0,2179	C ₅ H ₁₁ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé...	18,65	13, »	
N %	16,55	16,71	16,45

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,2337	Poids de C ₆ H ₆ : 11,5163
$\Delta t = 1^{\circ}18$	M = 87
	Calculé : 85

Constantes physiques :

Indice de réfraction : Il a été déterminé une demi-heure après la distillation :

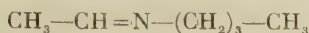
$$n_D^{14} = 1,3963.$$

Densités :

$$D_4^{14} = 0,7232$$

$$D_4^0 = 0,7375$$

RM trouvée : 28,30.

(N-BUTYL) ÉTHANIMINE*(Éthylidène-butylamine)*

Cette imine résulte de la condensation de 30 gr. (0 mol. 41) de butylamine avec 18 gr. (0 mol. 41) d'aldéhyde acétique.

La partie bouillant de 99° à 102° fournit 28 gr. d'imine (rendement 70 %) qui, à la deuxième rectification, distille à 102° sous 747 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ (temp. corr.).

L'éthylidène-butylamine récemment préparée est un liquide incolore, d'odeur désagréable, plus stable que les dérivés précédents à chaîne linéaire, mais moins stable que l'éthylidène-isopropylamine.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1411	0,1848	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$
SO_3H_2 N/5 utilisé...	7,25	9,55	
N %	14,39	14,47	14,12

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,1714	Poids de C_6H_6 : 13,1983
$\Delta t = 0^{\circ}72$	M = 92
	Calculé : 99

Constantes physiques :

Indice de réfraction (une demi-heure après la distillation) :

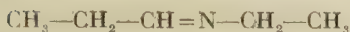
$$n_D^{14} = 1,4162.$$

Densités :

$$D_4^{14} = 0,7579$$

$$D_1^0 = 0,7712$$

RM trouvée : 32,84.

(N-ÉTHYL) PROPANIMINE*(Propylidène-éthylamine)*

Cette imine a déjà été obtenue par L. HENRY (11) ainsi que par KIRRMANN et LAURENT (21).

Par condensation de 32 gr. (0 mol. 55) d'aldéhyde propionique et de 25 gr. (0 mol. 55) d'éthylamine anhydre, on obtient, après une première distillation, 38 gr. d'imine brute. Eb. = 72°-74° (Rendement 81 %). A la deuxième distillation, on isole l'imine pure bouillant à 73°5 sous 764 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ (temp. corr.) HENRY indique 75°-78°, KIRRMANN et LAURENT 72°.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2022	0,2066	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé... 11,6	11,6	11,7	
N %	16,07	15,86	16,45

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2057	Poids de C_6H_6 : 14,1201
$\Delta t = 0^{\circ}85$	M = 87
	Calculé : 85

Constantes physiques :

Indice de réfraction (une demi-heure après distillation) :

$$n_D^{14} = 1,4053.$$

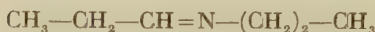
KIRRMANN et LAURENT indiquent : 1,3990 à 18°5.

Densités :

$$D_4^{14} = 0,7418 \quad D_4^0 = 0,7550$$

KIRRMANN et LAURENT donnent 0,731 à 18°5.

RM trouvée : 28,14.

(N-PROPYL) PROPANIMINE*(Propylidène-propylamine)*

Divers auteurs se sont déjà occupés de cette imine qui fut préparée en premier lieu par CHANCEL (22) (23) au cours de ses études sur les dérivés de la propylamine. Elle fut reproduite par L. HENRY (11) et certaines de ses constantes ont été mesurées par J.-W. BRÜHL (24), DELÉPINE (25), EISENLOHR (26) et AUWERS (27).

La condensation de 18 gr. (0 mol. 31) d'aldéhyde propionique avec un poids égal (0 mol. 31) de propylamine conduit à 24 gr. de propylidène-propylamine bouillant à 99°-101° (rendement 78 %). Point fixe d'ébullition : 101° sous 760 mm.

HENRY donne ce même chiffre alors que CHANCEL indique 102°.

La propylidène-propylamine est un liquide incolore.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	III	Calculé
Substance.	0,2757	0,2020	0,1780	pour $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé.	13,9	10,2	9, »	
N %	14,12	14,14	14,16	14,12

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,1855

$\Delta t = 0^{\circ}82$

Poids de C_6H_6 : 11,7124

M = 98

Calculé : 99

Constantes physiques :

Indice de réfraction (une demi-heure après distillation) :

$n_D^{14} = 1,4146$.

BRÜHL donne 1,41269 à 17°5,

AUWERS indique $n_{\text{He}}^{14} = 1,4107$.

Densités :

$$D_4^{14} = 0,7523$$

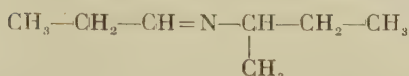
$$D_4^0 = 0,7650$$

CHANCEL indique $D^0 = 0,84$. BRÜHL donne $D_4^{20} = 0,7579$ et $D_4^{17,5} = 0,7604$ et AUWERS $D_4^{14} = 0,7508$.

RM trouvée : 32,98.

(N-BUTYL-2) PROPANIMINE

(Propylidène-butylamine-2)



40 gr. (0 mol. 54) de butylamine-2 réagissant sur 32 gr. (0 mol. 55) d'aldéhyde propionique fournissent 47 gr. d'une imine bouillant à $107^\circ-112^\circ$ (rendement 75 %).

A une deuxième rectification, le produit bout fixement à 111° sous $770 \frac{\text{mm}}{\text{m}}$ (temp. corr.). La propylidène-butylamine-2 est un liquide incolore et mobile.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2264	0,1372	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	10,10	6,10	
N %	12,49	12,45	12,37

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,1288

Poids de C_6H_6 : 15,0479

$\Delta t = 0,38$

M = 114

Calculé : 113

Constantes physiques :

Indice de réfraction (une demi-heure après distillation) :

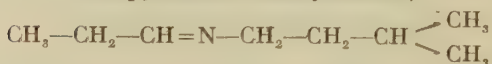
$$n_D^{22,5} = 1,4098.$$

Densités :

$$D_4^{22,5} = 0,7417$$

$$D_4^0 = 0,7622$$

RM trouvée : 37,79.

(N-ISOAMYL) PROPANIMINE*(Propylidène-isoamylamine)*

Cette imine est obtenue par condensation de 32 gr. (0 mol. 55) d'aldéhyde propionique avec 48 gr. (0 mol. 55) d'isoamylamine. La partie distillant entre 138° et 144° pèse 55 gr. (Rendement 78 %).

Une deuxième rectification conduit à l'imine bouillant à 143°5 sous 769 ^{mm} (temp. corr.).

La propylidène-isoamylamine est un liquide incolore.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2979	0,1829	C ₈ H ₁₇ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé...	11,50	7,20	
N %	10,81	11,02	11,01

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,3115	Poids de C ₆ H ₆ : 13,7260
Δt=0°93	M=124
	Calculé : 127

Constantes physiques :

Indice de réfraction (3/4 d'heure après distillation) :

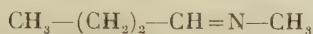
$$n_D^{14,5} = 1,4265.$$

Densités :

$$D_4^{14,5} = 0,7718$$

$$D_4^0 = 0,7841$$

RM trouvée : 42,27.

(N-MÉTHYL) BUTANIMINE*(Butylidène-méthylamine)*

KAHOVEC (14) a déjà préparé ce composé.

La condensation de 20 gr. (0 mol. 64) de monométhylamine anhydre avec 46 gr. (0 mol. 64) d'aldéhyde butyrique normal donne immédiatement l'imine cherchée avec séparation d'eau, ce qui indique que l'aminoolcool intermédiaire est particulièrement instable.

Le produit brut desséché distille de 80° à 82° en donnant 41 gr. 5 d'imine brute (Rendement 76 %).

Distillée une deuxième fois, la butylidène-méthylamine bout à point fixe à 81° sous 764 mm. KAHOVEC donne comme point d'ébullition 80°-82°.

La butylidène-méthylamine est un liquide incolore.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2341	0,2057	C ₅ H ₁₁ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé...	13,95	12,25	
N %	16,69	16,68	16,45

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,1906	Poids de C ₆ H ₆ : 17,2409
Δt=0°67	M=84
	Calculé : 85

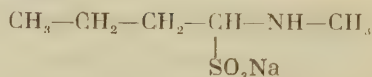
Constantes physiques :

Indice de réfraction, 10 minutes après distillation :
 $n_D^{13} = 1,4095$ (1,4092 à 18° d'après KAHOVEC).

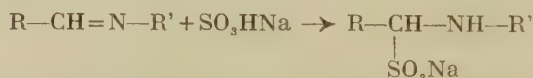
Densités :

$$D_4^{13} = 0,7499 \qquad D_4^0 = 0,7629$$

RM trouvée : 28,10.

Dérivé bisulfite :

L. HENRY (12) ainsi que A. EIBNER (28) ont montré que les aldimines se combinent avec le bisulfite de sodium en donnant naissance à des produits d'addition dont le mécanisme de formation doit être analogue à celui qui conduit aux dérivés bisulfite des aldéhydes :



La butylidène-méthylamine permet d'obtenir, par cette voie, un produit cristallisant en fines aiguilles facilement solubles dans l'eau, non purifiables par cristallisation en raison de son instabilité. L'analyse donne un chiffre trop fort pour la teneur en sodium.

Substance : 0,4856, SO_4Na_2 : 0,2215, soit Na % : 14,76

Calculé pour $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NSO}_3\text{Na}$: Na % : 12,15.

(N-ÉTHYL) BUTANIMINE

(Butylidène-éthylamine)



Cette imine a déjà été obtenue par KIRRMANN et LAURENT (21). Sa préparation, en partant de 45 gr. de monoéthylamine (1 mol.) et de 72 gr. d'aldéhyde n-butyrique (1 mol.) conduit à l'obtention de 84 gr. d'imine distillant à 99°-103° (rendement : 84 %). La deuxième rectification donne un point fixe d'ébullition à 102° sous 763 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ (temp. corr.). KIRRMANN et LAURENT indiquent 100°.

La butylidène-éthylamine est un liquide incolore d'odeur vireuse.

Analyse :

Combustion :	I	II
Substance.	0,2612	0,2250
CO ₂ trouvé	0,6925	0,5958
OH ₂ trouvée	0,3015	0,2620

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	III
Substance.	0,3367	0,2228	0,3477
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé.	17,05	11,25	17,45

D'où en centièmes :

	I	II	III	Calculé pour C ₆ H ₁₃ N
C.	72,34	72,26		72,66
H.	12,92	13,03		13,21
N.	14,18	14,14	14,06	14,12

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,2282	Poids de C ₆ H ₆ : 16,2669
Δt=0°72	M=99
	Calculé : 99

Constantes physiques :

Indice de réfraction : Il a été déterminé un quart d'heure après la distillation :

$$n_D^{20,5} = 1,4105.$$

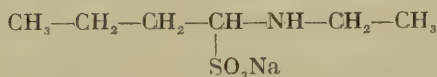
KIRRMANN et LAURENT ont trouvé 1,4075 à 19°.

Densités :

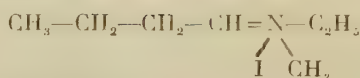
$$D_4^{20,5} = 0,7457 \quad D_4^0 = 0,7633$$

KIRRMANN et LAURENT donnent 0,747 à 19°.

RM trouvée : 32,98.

Dérivé bisulfite :

Obtenu de la même manière que le dérivé bisulfite de la butylidène-méthylamine, ce composé se présente en aiguilles bien formées, solubles dans l'eau, dont l'analyse indique une teneur excessive en sodium.

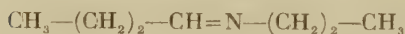
Iodométhylate :

La butylidène-éthylamine se combine à l'iodure de méthyle avec notable dégagement de chaleur pour donner un composé d'addition cristallisé en tablettes.

Ce produit se décompose au contact de l'air. Il n'a pas été étudié.

(N-PROPYL) BUTANIMINE

(Butylidène-propylamine)



KIRRMANN et LAURENT (21) indiquent le mode de préparation de ce composé que J. TURCAN (29) a utilisé au cours d'une étude relative à la constitution des bases de Schiff.

L'addition de 62 gr. (0 mol. 86) d'aldéhyde butyrique à 50 gr. (0 mol. 85) de propylamine anhydre provoque une réaction immédiate avec séparation d'eau. L'amino-alcool formé intermédiairement doit donc être, ici encore, particulièrement instable.

Le produit brut distillant vers 125° pèse 76 gr. (rendement 78 %). Une deuxième rectification donne : Eb₇₅₉ = 125°. KIRRMANN et LAURENT indiquent 124°.

La butylidène-propylamine est un liquide mobile analogue aux précédents.

*Analyse :***Combustion :**

Substance.	0,2068
CO ₂ trouvé	0,5595
OH ₂ trouvée	0,2444

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II
Substance.	0,2290	0,1210
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé... 10, »		5,5

D'où en centièmes :	I	II	Calculé pour $C_7H_{15}N$
C.	73,83		74,27
H.	13,22		13,35
N.	12,23	12,73	12,37

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,2721

Poids de C_6H_6 : 14,9610 $\Delta t = 0^{\circ}81$

M = 114

Calculé : 113

Constantes physiques :

Indice de réfraction déterminé une demi-heure après distillation :

$$n_D^{14,5} = 1,4200.$$

KIRRMANN et LAURENT donnent : 1,4150 à 19°.

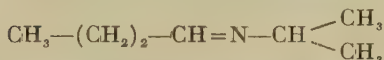
Densités :

$$D_4^{14,5} = 0,7601$$

$$D_4^0 = 0,7728$$

KIRRMANN et LAURENT indiquent 0,761 à 19°.

RM trouvée : 37,68.

(N-ISOPROPYL) BUTANIMINE*(Butylidène-isopropylamine)*

La butylidène-isopropylamine a été obtenue en partant de 12 gr. (0 mol. 20) d'isopropylamine et de 14 gr. (0 mol. 19) d'aldéhyde butyrique.

Après traitement et distillation, on recueille un produit $E_b. = 111^{\circ}-114^{\circ}$ pesant 18 gr. (rendement : 82 %).

Après nouvelle rectification, l'imine isolée bout à 112° sous 770 $\frac{mm}{m}$ (temp. corr.). La butylidène-isopropylamine est un liquide incolore d'odeur particulière.

Analyse :

Combustion :

Substance.	0,1573
CO ₂ trouvé	0,4266
OH ₂ trouvée	0,1843

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	
Substance.	0,5150	0,1950	
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé. . .	22,9	8,60	
D'où en centièmes :	I	II	Calculé pour
			C ₇ H ₁₅ N
C.	74,01		74,27
H.	13,11		13,35
N.	12,45	12,35	12,37

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,9430	Poids de C ₆ H ₆ : 16,8105
Δt=2°55	M=112
	Calculé : 113

Constantes physiques :

Indice de réfraction 1/2 heure après distillation :
 $n_D^{22} = 1,4070$.

Densités :

$D_4^{22} = 0,7378$ $D_4^0 = 0,7569$

RM trouvée : 37,76.

(N-ISOAMYL) BUTANIMINE

(Butylidène-isoamylamine)



On a mis à réagir 23 gr. (0 mol. 26) d'isoamylamine et 19 gr. (0 mol. 26) d'aldéhyde n-butyrrique. La réaction assez rapide fournit 27 gr. 5 d'imine Eb.=162°-166° (rendement 74 %) qui, rectifiée à nouveau, donne Eb₇₇₂=166° 5 (temp. corr.).

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1683	0,1944	C ₉ H ₁₉ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé...	5,90	6,95	
N %	9,82	10,01	9,91

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2005

Poids de C₆H₆ : 16,7046 $\Delta t = 0^{\circ}42$

M=145

Calculé : 141

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

 $n_D^{15} = 1,4297$.

Densités :

 $D_4^{15} = 0,7743$ $D_4^0 = 0,7867$

RM trouvée : 47,09.

(N-MÉTHYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE*(Isobutyridène-méthylamine)*

STOERMER et FREIHERR VON LEPEL (13) d'une part, L. KAHOVEC (14) d'autre part, ont déjà préparé ce composé.

La réaction entre 32 gr. (1 mol. 03) de monométhylamine et 74 gr. (1 mol. 02) d'aldéhyde isobutyrique donne 72 gr. d'imine brute (Rendement 82 %) distillant à 67°-70° qui, rectifiée à nouveau, donne l'isobutyridène-méthylamine ainsi pure : Eb₇₅₂ = 69°5.

STOERMER et LEPEL indiquent Eb. = 65°-70° et KAHOVEC Eb. = 68°-70°.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2527	0,1881	$C_5H_{11}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé... 15, »		11,25	
N %	16,63	16,75	16,45

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2713	Poids de C_6H_6 : 16,4189
$\Delta t = 0^{\circ}96$	M = 87
	Calculé : 85

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{12,5} = 1,4041.$$

KAHOVEC indique : 1,3960 à 22°.

Densités :

$$D_4^{12,5} = 0,7388$$

$$D_4^0 = 0,7513$$

RM trouvée : 28,19.

(N-ÉTHYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE*(Isobutylidène-éthylamine)*

DELÉPINE a déjà obtenu ce composé dont il a déterminé l'indice de réfraction ainsi que la densité (25).

Nous l'avons préparé à partir de 40 gr. (0 mol. 88) de monoéthylamine et de 64 gr. (0 mol. 88) d'aldéhyde isobutyrique. On obtient 71 gr. d'imine bouillant à 88°-91° (rendement 80 %).

À la deuxième rectification, l'isobutylidène-éthylamine donne $Eb_{76,7} = 90^{\circ}$. C'est un liquide incolore, d'odeur moins désagréable que celle des imines précédentes.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2158	0,1359	$C_6H_{13}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	10,55	6,70	
N %	13,69	13,81	14,12

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,2437	Poids de C_6H_6 : 14,5575
$\Delta t = 0^{\circ}86$	M = 99
	Calculé : 99

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{15} = 1,4072.$$

DELÉPINE donne : 1,40496 à 20°.

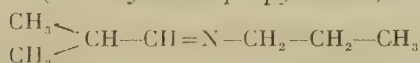
Densités :

$$D_4^{15} = 0,7395$$

$$D_4^0 = 0,7534$$

DELÉPINE donne comme densité : $D_4^{20} = 0,7399$.

RM trouvée : 33,02.

(N-PROPYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE*(Isobutylidène-propylamine)*

Cette imine a déjà été préparée par L. HENRY (11), puis par K. von AUWERS (27). Ce dernier en a déterminé la réfraction moléculaire.

L'isobutylidène-propylamine se forme par condensation de 39 gr. (0 mol. 54) d'aldéhyde isobutyrique avec 32 gr. (0 mol. 54) de propylamine normale. On isole 47 gr. d'imine brute Eb. = 111°-115° (rendement 77 %).

L'imine pure bout à 115°5 sous 770 $\frac{m}{m}$ (temp. corr.).

HENRY indique pour point d'ébullition : 117°-118° et AUWERS : 114°-115°.

C'est un liquide mobile à odeur moins désagréable que les composés dérivant de l'aldéhyde butyrique normal.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2595	0,2179	$C_7H_{15}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	11,5	9,45	
N %	12,41	12,15	12,37

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,3148	Poids de C_6H_6 : 15,9057
$\Delta t = 0^{\circ}90$	M = 112
	Calculé : 113

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{13,5} = 1,4158.$$

$$AUWERS \text{ donne } n_{He}^{17,2} = 1,4114.$$

Densités :

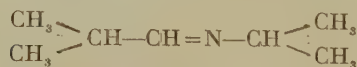
$$D_4^{13,5} = 0,7518 \quad D_4^0 = 0,7641$$

$$AUWERS \text{ indique : } D_4^{17,2} = 0,7514.$$

RM trouvée : 37,76.

(N-ISOPROPYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE

(Isobutylidène-isopropylamine)



Après avoir fait réagir 35 gr. (0 mol. 59) d'isopropylamine sur 43 gr. (0 mol. 59) d'aldéhyde isobutyrique, on isole 52 gr. d'un produit bouillant de 95° à 99° (rendement 78 %).

Cette imine distillée à nouveau donne $Eb_{760} = 100^\circ$ (temp. corr.). L'isobutylidène-isopropylamine est un liquide mobile rappelant l'odeur du précédent.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).				Calculé
	I	II	III	pour
Substance.	0,1728	0,2752	0,1557	$C_7H_{15}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé.	7,75	12,25	7, »	
N %	12,56	12,47	12,59	12,37

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2884	Poids de C_6H_6 : 13,2049
$\Delta t = 0^\circ 95$	M = 117
	Calculé : 113

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{13,5} = 1,4064.$$

Densités :

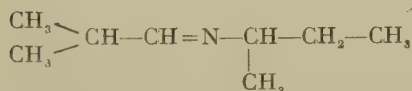
$$D_4^{13,5} = 0,7341$$

$$D_4^0 = 0,7466$$

RM trouvée : 37,90.

(N-BUTYL-2) MÉTHYL-2 PROPANIMINE

(Isobutylidène-butylamine-2)



40 gr. (0 mol. 55) d'aldéhyde isobutyrique, après condensation avec 40 gr. (0 mol. 55) de butylamine-2, fournissent 56 gr. d'imine brute $Eb. = 123^\circ-125^\circ$ (rendement 79 %).

Celle-ci rectifiée une deuxième fois donne $Eb_{772} = 124^\circ-125^\circ$ (temp. corr.).

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,4140	0,3940	$C_8H_{17}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé... 16,45	16,45	15,50	
N %	11,13	11,02	11,01

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,1967

Poids de C_6H_6 : 16,2158 $\Delta t = 0^{\circ}49$

M = 126

Calculé : 127

Constantes physiques :

Indice de réfraction : il a été pris une demi-heure après la distillation :

$$n_D^{21} = 1,4102.$$

Densités :

$$D_4^{21} = 0,7416$$

$$D_4^0 = 0,7602$$

RM trouvée : 42,51.

(N-MÉTHYL) HEPTANIMINE*(Heptylidène-méthylamine)*

Ce composé résulte de la condensation de 22 gr. (0 mol. 71) de méthylamine sèche avec 81 gr. (0 mol. 71) d'heptanal. La réaction est beaucoup moins vive que pour les imines précédentes, et donne lieu à un échauffement moins grand. A la fin de la réaction le liquide se sépare en deux couches. Après dessiccation, on distille et recueille 60 gr. d'imine bouillant à 157° - 159° (rendement 66 %).

Rectifiée à nouveau, l'imine donne $Eb_{772} = 160^{\circ}$ (temp. corr.).

C'est un liquide un peu huileux.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3344	0,2195	$C_8H_{17}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	13,10	8,70	
N %	10,97	11,10	11,01

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,0619	Poids de C_6H_6 : 13,2782
$\Delta t = 0^{\circ}19$	M = 125
	Calculé : 127

Constantes physiques :

Indice de réfraction, un quart d'heure après distillation :

$$n_D^{14} = 1,4324.$$

Densités :

$$D_4^{14} = 0,7811$$

$$D_4^0 = 0,7938$$

RM trouvée : 42,27.

(N-ÉTHYL) HEPTANIMINE*(Heptylidène-éthylamine)*

On ajoute peu à peu 30 gr. (0 mol. 26) d'heptanal à 26 gr. (0 mol. 57) d'éthylamine sèche refroidie. On observe la séparation de cristaux qui disparaissent quand le produit de la condensation revient à la température ambiante. Ces cristaux sont probablement constitués par l'amino-alcool intermédiaire.

Il est à noter que ces cristaux se forment dans le cas des aldéhydes à poids moléculaire élevé et à chaîne non ramifiée.

L'imine brute isolée donne $Eb_{18} = 68^{\circ}-70^{\circ}$ et pèse 26 gr. (rendement : 70 %). A la deuxième rectification, on obtient l'imine pure bouillant à 69° sous 18 $\frac{mm}{m}$, 71° sous 20 $\frac{mm}{m}$, 72° sous 21 $\frac{mm}{m}$, 75° sous 24 $\frac{mm}{m}$.

C'est un liquide incolore et huileux qui, distillé sous la pression ordinaire, donne $Eb_{770} = 175^{\circ} - 175^{\circ},5$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).	I	II	III	Calculé
Substance.	0,2862	0,2639	0,4578	pour $C_9H_{19}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé.	10,25	9,20	15,95	
N %	10,03	9,76	9,77	9,91

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2043	Poids de C_6H_6 : 15,2143
$\Delta t = 0^{\circ}48$	M = 142
	Calculé : 141

Constantes physiques :

Indice de réfraction, un quart d'heure après distillation :

$$n_D^{14} = 1,4316.$$

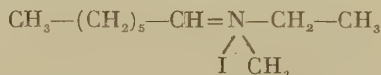
Densités :

$$D_4^{14} = 0,7781$$

$$D_1^{14} = 0,7891$$

RM trouvée : 47,04.

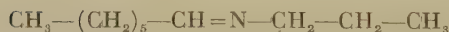
Iodométhylate :



Il est obtenu en traitant un gr. d'imine par l'iodure de méthyle en excès. Il forme des cristaux déliquescents.

(N-PROPYL) HEPTANIMINE

(Heptylidène-propylamine)



Cette imine a été préparée par KIRRMANN et LAURENT (21). Nous l'avons reproduite à partir de

41 gr. (0 mol. 69) de propylamine normale et de 79 gr. (0 mol. 69)) d'œnanthol. La condensation peut être conduite assez rapidement en raison du faible échauffement auquel elle donne lieu.

On recueille 71 gr. d'imine brute $Eb_{16}=81^{\circ}-82^{\circ}$ (rendement 66 %).

Rectifiée une deuxième fois, l'imine donne $Eb_{16}=81^{\circ},5$, $Eb_{25}=91^{\circ}$, $Eb_{774}=195^{\circ}$ (temp. corr.) sans décomposition.

KIRRMANN et LAURENT ont trouvé $Eb_{17}=76^{\circ}$.

C'est un liquide d'odeur vireuse, un peu huileux.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	III	Calculé
Substance.	0,3251	0,3128	0,4228	pour $C_{10}H_{21}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	10,4	10,05	13,6	
N %	8,96	9, »	9,01	9,02

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,4067	Poids de C_6H_6 : 14,2580
$\Delta t=0^{\circ}93$	M=156
	Calculé : 155

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{14,5}=1,4355.$$

KIRRMANN et LAURENT donnent : 1,4300 à 19°.

Densités :

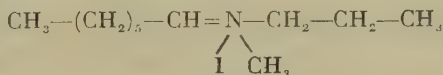
$$D_4^{14,5}=0,7833$$

$$D_4^0=0,7945$$

KIRRMANN et LAURENT donnent : 0,783 à 19°.

RM trouvée : 51,77.

Iodométhylate :



Il est obtenu comme le précédent. Il se forme d'abord une huile qui cristallise peu à peu. Les cristaux obtenus sont essorés rapidement, lavés au benzène et soumis à l'analyse.

Analyse :

		Calculé pour
Substance.	0,1875	C ₁₁ H ₂₄ Nl
NO ₃ Ag N/10 utilisé	6,80	
I %	46,02	42,70

(N- ÉTHYL) OCTANIMINE

(Octylidène-éthylamine)



L'aldéhyde n-octylique employé distillait en totalité à 68°-70° sous 20 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$. 22 gr. (0 mol. 17 de cet aldéhyde ont été mis à réagir avec 10 gr. (0 mol. 22) d'éthylamine. Il y a production d'un amino-alcool solide dont les cristaux fondent quand on réchauffe avec la main le ballon à condensation. Le mélange obtenu est transvasé dans une ampoule à décanter puis additionné d'éther de façon à le rendre plus fluide. L'opération est ensuite terminée comme précédemment et l'on isole alors, par distillation, 16 gr. d'octylidène-éthylamine bouillant à 90° sous 22 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ (rendement 60 %).

Cette imine, redistillée, donne Eb₂₁=89°.

C'est un liquide incolore, légèrement visqueux, d'odeur faible.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3620	0,3128	C ₁₀ H ₂₁ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé	11,85	10,45	
N %	9,17	9,35	9,02

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2805

Poids de C_6H_5 : 20,4243 $\Delta t = 0^{\circ}45$

M = 155

Calculé : 155

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{21} = 1,4317.$$

Densités :

$$D_4^{21} = 0,7818$$

$$D_4^0 = 0,7977$$

RM trouvée : 51,46.

(N-MÉTHYL) NONANIMINE*(Nonylidène-méthylamine)*

Elle a été obtenue en opérant comme il a été indiqué pour l'octylidène-éthylamine. On utilise 20 gr. de méthylamine (0 mol. 64) (double de la quantité nécessaire) et 47 gr. (0 mol. 33) d'aldéhyde nonylique. Il se produit ici encore des cristaux d'un amino-alcool, facilement fusibles en donnant un liquide trouble. Après dessiccation du produit repris à l'éther, on isole 31 gr. de liquide bouillant à 90° - 91° sous 17 $\frac{m}{m}$ (rendement 60 %).

Rectifiée à nouveau, la nonylidène-méthylamine se présente sous forme d'un liquide huileux, d'odeur faible, bouillant à 90° - 91° sous 17 $\frac{m}{m}$, à 94° sous 22 $\frac{m}{m}$, à 85° - 86° sous 14 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2540	0,2759	$C_{10}H_{21}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	8, »	8,70	
N %	8,82	8,83	9,02

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2725

 $\Delta t = 0^{\circ}65$

M = 154

Poids de $C_{10}H_{16}$: 13,8090

Calculé : 155

Constantes physiques :

Indice de réfraction, déterminé quinze minutes après distillation :

$$n_D^{15,6} = 1,4397.$$

Densités :

$$D_4^{15,5} = 0,7955$$

$$D_4^0 = 0,8080$$

RM trouvée : 51,40.

(N-MÉTHYL) DÉCANIMINE*(Décylidène-méthylamine)*

20 gr. (0 mol. 12) d'aldéhyde décylque réagissant sur 15 gr. (0 mol. 48) de monométhylamine anhydre (grand excès) donnent un composé solide qui fond en un liquide sirupeux et trouble quand le ballon est ramené à la température du laboratoire.

Après transvasement, et addition d'éther, on sèche sur la potasse puis sur la baryte.

La distillation fournit 13 gr. de liquide bouillant vers 104° - 106° sous 17 $\frac{m}{m}$ (rendement 60 %).

Après nouvelle rectification, la décylidène-méthylamine donne :

$$Eb_{14} = 103^{\circ} \text{ --- } Eb_{15} = 104^{\circ}.$$

C'est un liquide incolore.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2481	0,2518	$C_{11}H_{23}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	7,25	7,55	
N %	8,18	8,40	8,27

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,4150

Poids de C_6H_6 : 18,5260 $\Delta t = 0^{\circ}67$

M = 170

Calculé : 169

Constantes physiques :

Indice de réfraction, déterminé environ un quart d'heure après la distillation :

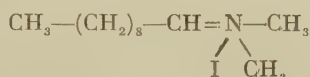
$$n_D^{17,5} = 1,4112.$$

Densités :

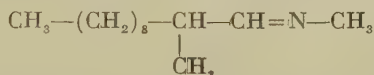
$$D_4^{17,5} = 0,7978$$

$$D_4^0 = 0,8116$$

RM trouvée : 56,05.

Iodométhylate :

Il est obtenu comme le précédent et forme des lamelles déliquescentes.

(N-MÉTHYL) MÉTHYL-2 UNDÉCANIMINE*(Méthylnonyléthylidène-méthylamine)*

Cette imine est préparée en condensant 20 gr. (0 mol. 10) d'aldéhyde méthylnonylacétique avec 9 gr. (0 mol. 29) de monométhylamine. La réaction s'effectue immédiatement sans production de composé solide ; la déshydratation est rapide et le liquide se sépare en deux couches. La dessiccation est effectuée après addition d'éther, sur la potasse puis sur la baryte. La distillation fournit une portion passant à 122° sous 14 $\frac{m}{m}$ pesant 18 gr. (rendement 84 %). Si l'on n'emploie que les quantités équimoléculaires d'aldéhyde et d'amine, le rendement n'est que de 61 %.

Cette imine est un liquide plus mobile que la précédente et distille à l'état de pureté à 122° sous $14 \frac{m}{m}$, à 124° sous $16 \frac{m}{m}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2180	0,2491	$C_{13}H_{27}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	5,60	6,30	
N %	7,19	7,08	7,09

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2265

Poids de C_6H_6 : 13,1000

$\Delta t = 0^{\circ}45$

M = 195

Calculé : 197

Constantes physiques :

Indice de réfraction, un quart d'heure après distillation :

$$n_D^{17,5} = 1,4448.$$

Densités :

$$D_4^{17,5} = 0,8018$$

$$D_4^0 = 0,8145$$

RM. trouvée : 65,47.

CHAPITRE IV

ALDIMINES DÉRIVÉES
D'ALDÉHYDES SATURÉS ALIPHATIQUES
ET D'ALCOYLAMINES ÉTHYLÉNIQUES

Les recherches sur les aldimines résultant de la condensation d'aldéhydes acycliques avec les amines à fonction éthylénique démontre que la présence de la liaison éthylénique rend plus difficile l'obtention de ces composés en même temps qu'elle favorise leur instabilité.

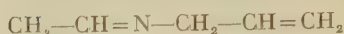
La littérature chimique concernant ces composés est peu riche ; et il semble qu'il n'ait été publié que deux travaux se rapportant à cette question.

Dans la série des produits de condensation, des aldéhydes purement acycliques, LIPP (30) (31) indique avoir préparé l'isobutylidène-isobuténylamine (isobutylidène-diméthylvinylamine) qu'il décrit comme un liquide bouillant à 145°-147°.

D'autre part, KIRRMANN et LAURENT (21) ont étudié la réaction du propanal sur l'allylamine.

Nos recherches se sont aussi portées sur l'allylamine qui a été condensée avec quelques aldéhydes saturés acycliques.

Le mode opératoire utilisé dans ce but ne diffère pas de celui qui a été déjà décrit précédemment.

(N-ALLYL) ÉTHANIMINE*(Éthylidène-allylamine)*

Quand on ajoute 40 gr. (0 mol. 90) d'aldéhyde acétique, c'est-à-dire un excès d'aldéhyde, à 45 gr. (0 mol. 79) d'allylamine refroidie, la réaction est vive ; on la modère par un refroidissement convenable ; le mélange étant effectué, et ensuite abandonné à lui-même pendant une heure, on le laisse revenir à la température ambiante. Il se forme deux couches : le liquide surnageant, de teinte jaune paille, est décanté, séché, puis rectifié au moyen d'une colonne à distillation assez courte. On recueille entre 72° et 74° sous 772 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ 14 gr. d'un produit qui, considéré comme étant l'éthylidène-allylamine, se formerait ainsi avec un rendement de 21 %. La distillation étant poursuivie le produit se colore de plus en plus jusqu'au brun foncé. En même temps, la température d'ébullition s'élève progressivement sans jamais se fixer. On a recueilli une deuxième portion Eb. = 74°-90°.

Les deux fractions ainsi obtenues ont été analysées sans nouvelle rectification.

La première, Eb. = 72°-74° contient 18,59 ⁽¹⁾ ou 18,98 % ⁽²⁾ d'azote ; la 2°, Eb. = 74°-90°, 18,38 % ⁽³⁾, alors que l'imine demanderait 16,85 %.

Il semble possible que l'imine, présente dans les échantillons examinés, contienne comme impureté une petite quantité d'un composé plus riche qu'elle en azote et dont la formation pourrait être due à l'addition à l'une de ses doubles liaisons d'une deuxième molécule d'allylamine.

(1) Substance :	0,2486	SO ₄ H ₂ N/5 utilisé :	16,5.
(2) —	0,2368	—	16,05.
(3) —	0,1806	—	11,85.

FRACTION Eb. = 72°-74° :

Constantes physiques :

Indice de réfraction, aussitôt la distillation :

$$n_D^{14} = 1,4486.$$

Densités :

$$D_4^{14} = 0,8190$$

$$D_4^0 = 0,8394$$

RM trouvée : 27,20.

FRACTION Eb. = 74°-90°.

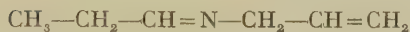
Indice de réfraction :

$$n_D^{14} = 1,4546.$$

L'éthylidène-allylamine n'a pas pu être obtenue à l'état de pureté ; son point d'ébullition semble voisin de 72°-74°.

(N-ALLYL) PROPANIMINE

(Propylidène-allylamine)



KIRRMANN et LAURENT (21) ont préparé ce composé sans pouvoir l'obtenir à l'état pur. La condensation de 44 gr. (0 mol. 77) d'allylamine avec 40 gr. (0 mol. 69) d'aldéhyde propionique fournit un liquide se séparant en deux couches : le traitement de la couche surnageante conduit à isoler 32 gr. d'un liquide bouillant entre 98° et 102° (rendement 48 %).

Au cours de la distillation, le contenu du ballon se colore assez fortement.

Le distillat recueilli bout à 102°-104° sous 772 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, à une deuxième rectification.

KIRRMANN et LAURENT indiquent Eb. = 70°-73°. Ce chiffre apparaît trop bas quand on le compare aux

point d'ébullition des imines saturées à même nombre d'atomes de carbone : ainsi la propylidène-propylamine bout à 101° .

La propylidène-allylamine, incolore quand elle est récente, prend rapidement une coloration jaune. Son odeur est désagréable.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1685	0,2613	$C_6H_{11}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	9,25	13,9	
N %	15,37	14,90	14,41

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,5529

Poids de C_6H_6 : 18,1130

$\Delta t = 1^{\circ}69$

$M = 92$

Calculé : 97

Le pourcentage en azote et la cryoscopie indiquent encore que le produit n'est pas tout à fait pur. Mais son degré de pureté semble plus grand que celui de l'éthylidène-allylamine.

Constantes physiques :

Indice de réfraction, déterminé une demi-heure après distillation :

$$n_D^{13} = 1,4438.$$

Selon KIRRMANN et LAURENT : 1,439 à 19° .

Densités :

$$D_4^{13} = 0,8012$$

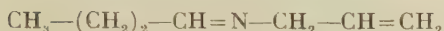
$$D_4^0 = 0,8181$$

Selon KIRRMANN et LAURENT : 0,826 à 19° .

RM trouvée : 32,19.

Remarque :

Un nouvel essai de préparation de ce composé a été effectué en faisant arriver l'amine dans l'aldéhyde. Les résultats n'ont pas été plus favorables.

(N-ALLYL) BUTANIMINE*(Butylidène-allylamine)*

Après dessiccation du produit obtenu par réaction de 50 gr. (0 mol. 69) d'aldéhyde butyrique sur 40 gr. (0 mol. 70) d'allylamine, la distillation permet de recueillir 51 gr. d'imine bouillant à 127°-129° (rendement 66 %).

Le résidu de la distillation se présente sous forme d'un liquide jaune relativement moins abondant que dans les deux cas précédents.

Rectifiée une deuxième fois, la butylidène-allylamine a l'aspect d'un liquide incolore, d'odeur rappelant celle de l'acétamide et bouillant à 128°-128°,5 sous 773 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2183	0,2418	C ₇ H ₁₃ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé . . .	10,1	11,05	
N %	12,96	12,80	12,59

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,1593

Poids de C₆H₆ : 13,4829

$\Delta t = 0^{\circ}53$

M = 113

Calculé : 111

Constantes physiques :

Indice de réfraction, déterminé environ un quart d'heure après la distillation :

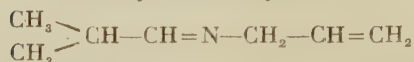
$$n_D^{17,5} = 1,4352.$$

Densités :

$$D_4^{17,5} = 0,7813$$

$$D_4^0 = 0,7968$$

RM trouvée : 37,14.

(N-ALLYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE*(Isobutylidène-allylamine)*

On obtient cette imine de la même manière que la précédente en partant de 50 gr. (0 mol. 87) d'allylamine et de 63 gr. (0 mol. 87) d'aldéhyde isobutyrique.

Après dessiccation la distillation donne 80 gr. d'imine bouillant entre 116° et 118° (rendement 82 %).

Ses caractères la rapprochent de la n-butyli-dène-allylamine mais son odeur est moins désagréable.

Rectifiée une deuxième fois, l'imine donne :

E_b₇₆₇ = 117°.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1949	0,2041	C ₇ H ₁₃ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé...	8,85	9,40	
N %	12,72	12,90	12,59

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2550

Poids de C₆H₆ : 15,2779

Δt = 0°73

M = 116

Calculé : 111

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

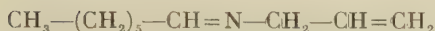
n_D¹⁴ = 1,4327.

Densités :

D₄¹⁴ = 0,7756

D₄⁰ = 0,7880

RM trouvée : 37,22.

(N-ALLYL) HEPTANIMINE*(Heptylidène-allylamine)*

La condensation a été effectuée en partant de 82 gr. (0 mol. 71) d'aldéhyde heptylique et de 41 gr. (0 mol. 72) d'allylamine.

On a obtenu, après une première rectification, 67 gr. d'imine bouillant à 84°-86° sous 17 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Le rendement est de 61 % environ.

Il reste un résidu assez abondant.

Le premier distillat, après deux nouvelles rectifications, bout à 85°,5-86° sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

L'heptylidène-allylamine est un liquide légèrement huileux d'odeur faible.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	III	Calculé
Substance.	0,2387	0,3866	0,3527	pour $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé.	8,05	13,05	12,05	
N %	9,44	9,45	9,57	9,14

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2006

Poids de C_6H_6 : 12,0008

$\Delta t = 0^{\circ}56$

$M = 152$

Calculé : 153

Constantes physiques :

Indice de réfraction, un quart d'heure après distillation :

$$n_D^{22,5} = 1,4444.$$

Densités :

$$D_4^{22,5} = 0,7961$$

$$D_4^0 = 0,8144$$

RM trouvée : 51,17.

CHAPITRE V.

A) ALDIMINES DÉRIVÉES
D'ALDÉHYDES ÉTHYLÉNIQUES ALIPHATIQUES
ET D'ALCOYLAMINES SATURÉES

Il semblait intéressant de faire porter également nos recherches sur des aldimines ayant leur liaison éthylnique dans le radical aldéhydique. Un certain nombre de résultats avaient déjà été obtenus en ce domaine. C'est ainsi que les imines dérivant, d'une part de l'acroléine et de l'autre de la méthylamine (32) et de l'éthylamine (33) (34) ont déjà été préparées et sont utilisées, sous forme de polymères, dans l'industrie du caoutchouc.

D'autres publications plus importantes sont consacrées aux aldimines formées à partir des acroléines substituées et de l'aldéhyde crotonique (35), puis à celles dérivées du citral et de l'aldéhyde cinnamique.

Les produits déjà étudiés résultent de la réaction du citral sur la méthyl-, l'éthyl-, et l'isoamylamine ainsi que sur une amine cyclanique, la cyclohexylamine (36).

Il en a été fait de même de l'aldéhyde cinnamique avec la méthylamine et l'éthylamine (37), (38) et la cyclohexylamine (35) (39).

Nous n'avons envisagé que le cas d'un aldéhyde à fonction éthylnique, l'aldéhyde crotonique qui a été condensé avec la méthyl-, la propyl-, et l'isopropylamine.

(N-MÉTHYL) BUTÈNE-2 IMINE*(Crotonylidène-méthylamine)*

Il est à remarquer que cette imine possède un système de doubles liaisons conjuguées.

60 gr. (0 mol. 85) d'aldéhyde crotonique (Eb. 104°) mis à réagir avec 28 gr. (0 mol. 90) de monométhylamine anhydre refroidie par un mélange de glace et de sel ont donné lorsque le produit de condensation a été ramené à la température du laboratoire, à l'exclusion de toute couche aqueuse, un liquide visqueux qui, après dessiccation sur la potasse devient brun foncé.

La première rectification a donné d'abord vers 85° une partie riche en méthylamine. Puis la température d'ébullition s'est élevée et nous avons recueilli vers 114°-115° 17 gr. d'un liquide qui paraissait être l'imine cherchée.

Le rendement en produit brut a été de 24 % environ.

Cette fraction, rectifiée à nouveau, n'a fourni que quelques grammes de distillat, à 114°-115° sous la pression ordinaire. Puis, rapidement, la température s'est élevée, sans se fixer, jusqu'à 140°. Il restait dans le ballon un résidu brun visqueux abondant. L'essai de purification par distillation sous pression réduite n'a pas fourni de résultat plus favorable.

La fraction Eb. = 114°-115° fournit les résultats analytiques suivants :

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	III	Calculé pour
Substance.	0,1941	0,1935	0,2689	C ₅ H ₉ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé.	13,25	12,95	18,3	
N % :	19,12	18,74	19,06	16,85

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,3330

Poids de C_6H_6 : 14,8472 $\Delta t = 0^{\circ}89$

M = 128

Calculé : 83

L'examen de ces résultats montre que le produit obtenu ne représente pas l'imine cherchée à l'état de pureté ; sa teneur trop élevée en azote laisse à penser qu'il a pu y avoir addition de méthylamine à la double liaison éthylénique ; le poids moléculaire trop élevé indique que le produit a déjà subi une altération.

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure environ après la distillation :

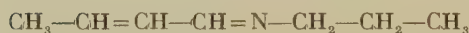
$$n_D^{12,5} = 1,4855.$$

Densités :

$$D_4^{12,5} = 0,8844$$

$$D_4^0 = 0,8968$$

RM trouvée : 26,96.

(N-PROPYL) BUTÈNE-2 IMINE*(Crotonylidène-propylamine)*

Ce composé a été obtenu par condensation de 40 gr. (0 mol. 57) d'aldéhyde crotonique avec 35 gr. (0 mol. 59) de propylamine. Le mélange a été desséché sur la potasse puis sur la baryte.

Le produit formé est brun foncé ; à la distillation, la fraction passant entre 135° et 137° constitue l'imine et pèse 15 gr. (rendement : 23 %).

Rectifiée une deuxième fois, l'imine se présente sous forme d'un liquide incolore ou à peine teinté de jaune, d'odeur fort désagréable, lacrymogène.

$$Eb_n = 137^{\circ}-138^{\circ} \text{ (temp. corr.)}.$$

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance,	0,2036	0,1183	$C_7H_{13}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	8,85	5,15	
N %	12,17	12,19	12,59

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2088

Poids de C_6H_6 : 15,9289 $\Delta t = 0^{\circ}63$

M = 106

Calculé : 111

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

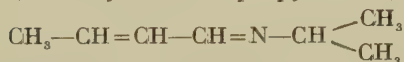
$$n_D^{12} = 1,4653.$$

Densités :

$$D_4^{12} = 0,7895$$

$$D_4^0 = 0,8007$$

RM trouvée : 38,95.

(N-ISOPROPYL) BUTÈNE-2 IMINE*(Crotonylidène-isopropylamine)*

Cette imine a été préparée par action de 27 gr. (0 mol. 45) d'isopropylamine sur 32 gr. (0 mol. 45) d'aldéhyde crotonique. Le mélange a été effectué à froid puis le produit est resté pendant 24 heures à la température du laboratoire ; il ne laisse séparer que très peu d'eau mais jaunit.

Dès qu'on ajoute de la potasse, la déshydratation commence avec formation de l'imine. Celle-ci surnage formant une couche de liquide jaune foncé très mobile. Après l'avoir recueillie et séchée sur la baryte, on la soumet à la distillation. Celle-ci fournit 33 gr. d'imine passant entre 126° et 129° (rendement 65 %).

Le résidu de distillation s'épaissit de plus en plus en devenant brun visqueux.

Rectifiée une deuxième fois, la crotonylidène-isopropylamine forme un liquide mobile prenant rapidement une teinte légèrement jaune, d'odeur désagréable, lacrymogène. $E_b_{775} = 128^{\circ},5$ (temp. corr.).

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	III	Calculé
Substance.	0,3771	0,2836	0,4891	pour $C_7H_{13}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé.	17,4	12,65	22,25	
N %	12,92	12,49	12,74	12,59

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0 1970

Poids de C_6H_6 : 15,8886

$\Delta t = 0^{\circ}59$

$M = 107$

Calculé : 111

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{20,5} = 1,4512.$$

Densités :

$$D_4^{20,5} = 0,7666$$

$$D_4^0 = 0,7837$$

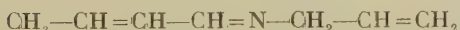
RM trouvée : 39,06.

**B) ALDIMINES DÉRIVÉES
D'ALDÉHYDES ÉTHYLÉNIQUES ALIPHATIQUES
ET D'ALCOYLAMINES ÉTHYLÉNIQUES**

La littérature chimique ne fait aucune mention d'aldimines susceptibles de se former par l'action des aldéhydes à fonction éthylénique sur les amines présentant une même fonction insaturée ; elles devraient posséder dans leur molécule, en plus de la double liaison d'imine, deux doubles liaisons éthyléniques, l'une dans le radical de l'aldéhyde, l'autre dans le radical de l'amine.

Nous avons essayé d'obtenir un corps de ce type et nos essais ont porté sur la condensation de l'aldéhyde crotonique avec l'allylamine.

(N-ALLYL) BUTÈNE-2 IMINE
(*Crotonylidène-allylamine*)



18 gr. (0 mol. 31) d'allylamine condensés avec 20 gr. (0 mol. 20) d'aldéhyde crotonique donnent un produit visqueux qui a été desséché sur la potasse.

A la distillation, la température, après s'être stabilisée à 140°, monte rapidement à 150° et 10 gr. de produit ont été recueillis (rendement 32 %).

Ce produit jaunit très vite ; analysé dès son obtention sans nouvelle rectification, il donne les résultats suivants :

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance,	0,2987	0,3584	$C_7H_{11}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	15,15	17,5	
N %	14,21	13,67	12,83

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,2816

Poids de C_6H_6 : 14,4002 $\Delta t = 1^{\circ}05$

M = 95

Calculé : 109

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{15} = 1,4850.$$

Densités :

$$D_4^{15} = 0,8364$$

$$D_4^0 = 0,8533$$

RM trouvée : 37,40.

Ce composé n'a pu être obtenu pur et les constantes physiques sont seulement approchées.

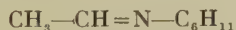
CHAPITRE VI

ALDIMINES DÉRIVÉES
D'ALDÉHYDES ALIPHATIQUES
ET DE LA CYCLOHEXYLAMINE

Différents auteurs ont déjà préparé des représentants de cette série ; ces derniers sont surtout des produits de condensation de quelques aldéhydes avec la cyclohexylamine. Il est ainsi fait mention de produits résultant de l'action sur la cyclohexylamine des aldéhydes acétique (20) (21) (35), propionique (20) (35), butyrique (20) (21), isobutyrique (20), isovalérique (20) (35), heptylique (35). L'heptanal conduirait à une cyclohexylimine instable se décomposant à la distillation.

Nos essais ont porté sur deux exemples : l'éthylidène-cyclohexylamine et l'isobutylidène-cyclohexylamine.

(N-CYCLOHEXYL) ÉTHANIMINE

(Éthylidène-cyclohexylamine)

SKITA et WULFF (20) préparent cette imine en condensant l'aldéhyde acétique avec la cyclohexylamine en solution étherée refroidie.

Nous l'avons obtenue en opérant suivant la méthode précédemment indiquée.

On met en œuvre dans cette opération 22 gr. (0 mol. 50) d'aldéhyde acétique et 49 gr. (0 mol. 49) de cyclohexylamine. Le produit isolé distille à 54° - 55° sous 18 $\frac{m}{m}$; il pèse 47 gr. (rendement 76 %). A une deuxième distillation l'imine formée bout à 54° sous 18 $\frac{m}{m}$. SKITA et WULFF donnent comme point d'ébullition 56° - 58° sous 15 $\frac{m}{m}$ et KIRRMANN et LAURENT (21) indiquent 48° sous 17 $\frac{m}{m}$.

L'éthylidène-cyclohexylamine est un liquide incolore relativement stable comme les imines à chaîne ramifiée.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,4924	0,3558	$C_8H_{15}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	19,75	14,30	
N %	11,23	11,26	11,18

Cryoscopie :

Poids de produit : 0,2936	Poids de C_6H_6 : 14,8934
$\Delta t = 0^{\circ}80$	M = 125
	Calculé : 125

Constantes physiques :

Indice de réfraction, un quart d'heure après distillation :

$$n_D^{15} = 1,4647.$$

KIRRMANN et LAURENT donnent $n_D^{18} = 1,459$.

Densités :

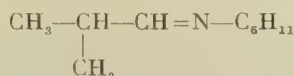
$$D_4^{15} = 0,8583$$

$$D_4^0 = 0,8716$$

KIRRMANN et LAURENT indiquent $D_4^{18} = 0,855$.

RM trouvée : 40,30.

(N-CYCLOHEXYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE

(Isobutylidène-cyclohexylamine)

Cette imine a déjà été préparée par SKITA et PFEIL (35). Ces auteurs n'ont pas isolé l'imine en nature. Notre but, en préparant ce produit, était d'ajouter un terme de plus aux précédents pour pouvoir comparer ses constantes à celles de la propylidène-cyclohexylamine et de la butylidène-cyclohexylamine.

A partir de 37 gr. (0 mol. 37) de cyclohexylamine, et de 27 gr. (0 mol. 38) d'aldéhyde isobutyrique, on obtient 50 gr. d'imine bouillant à 83°-84° sous 27 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ (rendement 87 %).

A la deuxième rectification, le produit bout à 82° sous 26 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

L'isobutylidène-cyclohexylamine est un liquide incolore.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3406	0,2868	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	11,05	9,40	
N %	9,08	9,18	9,14

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,4100	Poids de C_6H_6 : 16,1179
$\Delta t = 0^{\circ}85$	Calculé : 153
M = 152	

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{14} = 1,4592.$$

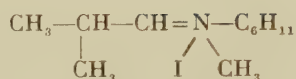
Densités :

$$D_4^{14} = 0,8400$$

$$D_4^0 = 0,8516$$

RM trouvée : 49,89.

Iodométhylate :



Il est obtenu en faisant agir l'iodure de méthyle sur l'isobutylidène-cyclohexylamine. Il se présente en petits cristaux.

CHAPITRE VII

ALDIMINES DERIVÉES
D'ALDÉHYDES SATURÉS ALIPHATIQUES
ET DE LA BENZYLAMINE

La littérature chimique ne mentionne qu'un petit nombre d'aldimines rentrant dans cette catégorie : l'éthylidène-benzylamine (40), la butylidène-benzylamine (29), la valérylidène-benzylamine (41) et l'isoamylidène-benzylamine (38).

Nous avons aussi essayé de préparer quelques aldimines dérivant de la benzylamine dont la stabilité, faible pour les premiers termes, augmente en même temps que le poids moléculaire.

(N-BENZYL) ÉTHANIMINE

(Éthylidène-benzylamine)



Cette imine est préparée en faisant réagir sur 26 gr. (0 mol. 24) de benzylamine, refroidie dans la glace, 16 gr. (0 mol. 36) d'aldéhyde acétique, soit un léger excès sur la quantité calculée.

Après séchage sur la potasse, puis sur la baryte, on isole un produit visqueux qui, rectifié, donne 6 gr. seulement d'imine passant à 94° sous 21 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, ce qui correspond à un rendement de 18 %.

Il reste dans le ballon un liquide jaune se fonçant de plus en plus et ne fournissant aucun autre produit défini si l'on poursuit la distillation.

L'éthylidène-benzylamine constitue un liquide incolore, assez visqueux. Le point d'ébullition de 146° sous la pression ordinaire donné par HANTZSCH et SCHWAB (40) ne semble pas correspondre à la réalité, la benzylamine elle-même distillant à 184° sous pression ordinaire.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3585	0,5067	$C_9H_{11}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	13,05	18,30	
N %	10,19	10,11	10,51

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,3625	Poids de C_6H_6 : 16,5405
$\Delta t = 0^{\circ}85$	M = 131
	Calculé : 133

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{15} = 1,5357.$$

Densités :

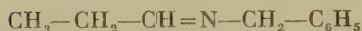
$$D_4^{15} = 0,9629$$

$$D_4^0 = 0,9790$$

RM trouvée : 43,10.

(N-BENZYL) PROPANIMINE

(Propylidène-benzylamine)



Cette imine se prépare en condensant 40 gr. (0 mol. 37) de benzylamine avec un excès d'aldéhyde propionique, soit 24 gr. (0 mol. 41). La condensation

est effectuée en une demi-heure ; le mélange obtenu s'est séparé en deux couches. Après séparation et dessiccation sur potasse, puis sur baryte, une première distillation donne 22 gr. d'imine bouillant à 109° sous 25 $\frac{m}{m}$. Le rendement de l'opération est de 40 %. Distillée une deuxième fois, la propylidène-benzylamine est un liquide incolore bouillant à 101° sous 16 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1717	0,3754	$C_{10}H_{13}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	5,65	12,95	
N %	9,21	9,66	9,51

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,4200

$\Delta t = 0^{\circ}88$

$M = 136$

Poids de C_6H_6 : 17,8795

Calculé : 147

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{13,5} = 1,5334.$$

Densités :

$$D_4^{13,5} = 0,9486$$

$$D_4^0 = 0,9616$$

RM trouvée : 48,19.

(N-BENZYL) BUTANIMINE

(Butylidène-benzylamine)



45 gr. (0 mol. 42) de benzylamine sont condensés avec un excès d'aldéhyde butyrique, soit 35 gr. (0 mol. 48). Le mélange forme deux couches ; après séparation et dessiccation sur la potasse, puis sur la baryte, une première distillation dans le vide fournit

une partie passant à 113° - 116° sous $15 \frac{m}{m}$ représentant l'imine. Son poids est de 23 gr. (rendement 34 %).

Distillée une deuxième fois, la butylidène-benzylamine est un liquide incolore bouillant à 115° , sous $15 \frac{m}{m}$ (temp. corr.).

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	III	Calculé
Substance.	0,2206	0,2068	0,2502	pour $C_{11}H_{15}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé.	6,70	6,50	7,90	
N %	8,50	8,80	8,84	8,68

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,3067

Poids de C_6H_6 : 17,3931

$\Delta t = 0^{\circ}59$

$M = 152$

Calculé : 161

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$n_D^{17} = 1,5202$.

Densités :

$D_4^{17} = 0,9258$

$D_4^0 = 0,9382$

RM trouvée : 52,95.

(N-BENZYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE

(Isobutylidène-benzylamine)



De la condensation de 66 gr. (0 mol. 61) de benzylamine avec 50 gr. (0 mol. 69) d'aldéhyde isobutyrique (faible excès), on a isolé après traitement ordinaire 85 gr. de liquide bouillant à 105° sous $15 \frac{m}{m}$ (rendement 85,5 %).

Rectifiée à nouveau, l'isobutylidène-benzylamine forme un liquide incolore bouillant à 105° sous 15 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,6137	0,3330	$C_{11}H_{15}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	18,75	10,30	
N %	8,55	8,66	8,68

Cryoscopie :

Poids d'imine : 0,1709

Poids de C_6H_6 : 16,1635

$\Delta t = 0^{\circ}34$

$M = 158$

Calculé : 161

Constantes physiques :

Indice de réfraction, une demi-heure après distillation :

$$n_D^{20} = 1,5160.$$

Densités :

$$D_4^{14} = 0,9174$$

$$D_4^0 = 0,9288$$

RM trouvée : 53,08.

DEUXIÈME PARTIE

Etude de la Stabilité et des Transformations spontanées des Aldimines

Les faits retracés au premier chapitre de cet exposé établissent que les aldimines dérivant d'aldéhydes aliphatiques, particulièrement celles dont le poids moléculaire est faible, s'altèrent rapidement, comme on peut le voir à la facilité avec laquelle varient leurs propriétés physiques. Ce changement n'avait fait, jusqu'à des temps récents, l'objet d'aucun examen approprié, permettant, *par voie purement chimique*, d'en donner l'explication.

L. HENRY (voir Introduction), avait, à ce sujet, parlé de *polymérisation*. Il est possible que, ce faisant, il se soit inspiré de l'exemple que lui avaient fourni les méthylène-imines $\text{CH}_2=\text{N}-\text{R}$, étudiées par lui, qui ne se présentent, dans les conditions ordinaires, comme composés définis, qu'à l'état polymérisé de molécules trimères $(\text{CH}_2=\text{N}-\text{R})_3$. Il avait pu se trouver par là, conduit à penser que les aldimines dérivées des homologues de l'aldéhyde formique devaient se comporter de même ; leur polymérisation aurait été, seulement, plus lente, partant moins complète, ce qui expliquerait la possibilité d'en isoler la plus grande partie sous la

forme simple par voie de rectification à partir du produit brut de leur préparation. En tout cas, on ne trouve dans les publications relatives à ce sujet, aucun fait d'expérience ou résultat d'analyse et de détermination de poids moléculaire pouvant servir d'argument en faveur d'une polymérisation.

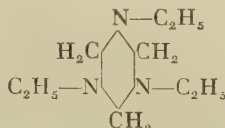
Il en est de même de R. STÖRMER et FREIHERR VON LEPEL (13) qui, faisant réagir l'aldéhyde isobutyrique sur la méthylamine en solution aqueuse, obtinrent, à côté de l'isobutylidène-méthylamine attendue, un produit distillant vers 200° , « *peut-être polymère* », dont la proportion dans le mélange est d'autant plus grande que l'on a chauffé plus haut et plus longtemps. Les deux bases, monomère et polymère, se décomposeraient par contact prolongé ou par chauffage avec les acides dilués en reproduisant leurs générateurs. Aucun fait précis ne vient appuyer ces assertions.

Une publication de KAHOVEC (14) relate l'obtention d'un certain nombre de polymères de N-méthylimines isolés de produits accessoires de la préparation d'imines simples. En voici la liste comportant des données numériques que l'auteur ne considère, d'ailleurs, que comme approchées :

$(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3)_{\infty}$	Eb_{18}	vers 50°	n_D vers 20°	»
$(\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3)_{\infty}$	$\text{Eb}_{0,5}$	$= 78^{\circ}-79^{\circ}5$	—	1,444.
$(n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3)_{\infty}$	$\text{Eb}_{0,15}$	$= 105^{\circ}-110^{\circ}$	—	1,465.
$(\text{iso-C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3)_{\infty}$	Eb_{12}	$= 90^{\circ}-100^{\circ}$	—	1,447.

L. KAHOVEC signale, de plus, que, dans le cas particulier de l'éthylidène-méthylamine, la partie essentielle des produits accessoires se compose de polymères encore plus élevés, non distillables sans décomposition. Ici encore, on ne trouve, au mémoire, aucun renseignement quant à la nature de la polymérie des substances mentionnées.

D'autre part, dans un travail plus récent de LAURENT (15), il est question d'un polymère de l'éthylidène-méthylamine que l'auteur a identifié par l'examen de son spectre de Raman ; ce spectre s'est montré identique à celui de la N-triéthyltriméthylène-triamine $(\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$; il en faut conclure à une isomérisation de l'éthylidène-méthylamine $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$, par transfert d'un atome d'hydrogène, en la forme simple de la méthylène-éthylamine, suivie du passage de cette dernière à sa forme trimère :



Quoi qu'il en soit de ces considérations relatives à la polymérie possible des aldimines $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}'$ (R et R' différant d'un atome d'hydrogène), une publication récente indique pour une aldimine un mode particulier de décomposition qui est susceptible de projeter quelque lumière sur la nature de la modification spontanée que peuvent subir ces composés.

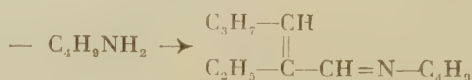
Un chimiste américain, W.-S. EMERSON, vient d'étudier en effet, avec la collaboration de S.-M. HESS et F.-C. UHLE (42), une réaction nouvelle dont la n-butylidène-butylamine leur a fourni l'occasion. Cette aldimine, chauffée à 140°-150° pendant quelques heures, perd une molécule de butylamine en donnant naissance à l'éthyl-2 hexylidène-2 butylamine ; cette transformation peut être expliquée comme résultant : 1° d'une condensation de l'imine étudiée avec elle-même sui-

vant le mécanisme de formation d'un aldol ; 2° d'une élimination, aux dépens de ce produit primaire de condensation, d'une molécule de butylamine suivant un mode analogue à la crotonisation :

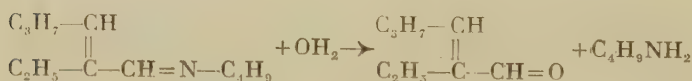
1^{re} phase



2^a phase



Le produit final n'est autre que la n-butylimine d'une acroléine substituée en α à savoir l'éthyl-2 hexénal (Eb. = 170°-171°) auquel il conduit par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique 6 N.



Nous aurons à tenir compte, à plusieurs reprises, dans ce qui suit, des renseignements nouveaux apportés par cette publication qui démontre, de façon claire, que l'action de la chaleur seule peut être susceptible de transformer, chimiquement, de façon très profonde, les aldimines qu'on y soumet.

Pour continuer ce travail dans l'espoir d'identifier les produits obtenus, nous avons rassemblé les données numériques relatives à leurs variations, ce qui nous a permis de faire des observations intéressantes sur l'évolution des aldimines préparées par nous, et d'essayer de déterminer s'il y a polymérisation, oxydation, ou tout autre phénomène.

Le plan adopté pour cette étude est le suivant :

I. — Quelques données relatives à l'altération des aldimines.

II. — Recherche d'un polymère défini.

III. — Étude de l'altération des aldimines d'après la variation de leur indice de réfraction.

IV. — Valeurs comparées des points d'ébullition et des densités des aldimines. Réfractions moléculaires. Exaltation due à la double liaison $C=N$.

CHAPITRE I

QUELQUES DONNÉES RELATIVES
A L'ALTÉRATION DES ALDIMINES

Lorsqu'après avoir mis en flacon émeri une aldimine récemment préparée, puis que, dans la suite on l'examine de temps en temps, on constate qu'elle prend une teinte jaune qui se fonce de jour en jour et qu'elle devient de plus en plus visqueuse. Cette dernière modification peut s'accroître jusqu'à un point tel que le produit finit par perdre sa fluidité première. Ces changements sont particulièrement prononcés pour les aldimines à fonction éthylénique et pour celles qui dérivent de la benzylamine.

Il peut même arriver, si le flacon d'expérience est débouché fréquemment, que son contenu présente une odeur de plus en plus nette d'amine et finisse même par perdre son homogénéité.

Cette altération apparaissant, puis se poursuivant dans certains cas avec une rapidité relativement grande, il nous a semblé utile, en partant d'une aldimine, préalablement amenée à l'état de pureté, de suivre l'évolution de ce phénomène, au cours du temps, en déterminant la variation des grandeurs caractéristiques (densité, indice de réfraction, poids moléculaire) dont la valeur était mesurée de façon répétée pendant une période plus ou moins prolongée.

Nos expériences ont porté sur trois aldimines : l'éthylidène-méthylamine assez peu stable, la propylidène-méthylamine moins altérable, et la butylidène-éthylamine de stabilité moyenne. Les résultats obtenus sont consignés ci-après.

ETHYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE $Eb_{754} = 27^{\circ}5-28^{\circ}$.

Bien que cette imine n'ait pu être obtenue à l'état pur en raison de son altération rapide, nous croyons cependant devoir donner sur elle les indications suivantes en ce qui concerne les variations importantes subies par la densité et par l'indice de réfraction, en un temps relativement court.

	1/4 d'heure après distillation	4 h. 1/2 après distillation	91 heures après distillation
$n_D^{15,5}$	1,4010	1,4355	1,4699
$D_4^{13,5}$	0,7516	0,8226	0,9058
RM	18,45	18,12	17,59

PROPYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE $Eb_{758} = 52^{\circ}5$.

	1/4 d'heure après distillation	24 heures après distillation	71 heures après distillation	Calculé
$n_D^{12,5}$	1,4033	1,4292	1,4381	»
$D_4^{12,5}$	0,7452	0,8085	»	»
M	75 (1)	»	100 (2)	71
RM	23,30	22,89	»	»

(1) Substance :	0,1298	C_6H_6 :	13,7178	$\Delta t = 0^{\circ}64$
(2) —	0,2285	—	12,5825	$\Delta t = 0^{\circ}92$

BUTYLIDÈNE-ÉTHYLAMINE.

1/2 heure après distillation	6 jours	7 jours	10 jours	15 jours	1 an environ	Calculé
Temp. 20°5			19°	18°	13°	
n _D 1,4105	»	»	1,4295	1,4424	1,4605	»
D ₄ ¹ 0,7457 (1)	»	»	0,7867	0,8079	0,8398	»
M 99	110 (2)	113 (3)	122 (4)	125 (5)	160 (6)	99
C % 72,26	»	»	71,52 (7)	70,31 (8)	»	72,66
H % 13,03	»	»	12,74 (7)	13,55 (8)	»	13,21
N % 14,14	»	»	12,90 (9)	12,62 (10)	»	14,12
RM 32,98	»	»	32,52	32,50	32,37	»

L'examen de ces tableaux et des résultats d'essais semblables effectués sur d'autres aldimines conduit à formuler les conclusions suivantes :

1° *Le poids moléculaire, l'indice de réfraction et la densité croissent avec le temps.*

Cette évolution globale semblait pouvoir être suivie de façon approchée par l'observation de la variation des constantes physiques. La variation de l'indice de réfraction, déterminé à des intervalles de plus en plus grands, fournit une indication sur l'allure plus ou moins rapide de la transformation que les courbes données plus loin permettent de suivre.

2° *L'analyse élémentaire fait ressortir, en ce qui concerne la butylidène-éthylamine, la diminution avec le temps, du poids des éléments dosables, phénomène qui pouvait peut-être être dû à une oxydation.*

(1) La densité a été prise à la même température que l'indice de réfraction correspondant.

(2) Substance :	0,8830	C ₆ H ₆ :	23,3177	Δt=	1°75.
(3) —	0,6832	—	20,4475	—	=1°50.
(4) —	0,7862	—	16,6445	—	=1°97.
(5) —	0,8182	—	26,6334	—	=1°25.
(6) —	0,7670	—	20,3545	—	=1°20.
(7) —	0,1433	CO ₂ trouv.	=0,3756	OH ₂ trouv.	=0,1632.
(8) —	0,1273	—	=0,3280	—	=0,1542.
(9) —	0,2116	SO ₄ H ₂ N/5 utilisé	=9,75.		
(10) —	0,1709	—	=7,7.		

Au bout de 15 jours, la somme des taux C+H+N pour la butylidène-éthylamine n'est plus en effet que de 95,5 % environ de sa valeur initiale.

ESSAI D'OXYDATION DE LA BUTYLIDÈNE-ÉTHYLAMINE

CHANCEL (22) (23) qui avait, le premier, isolé la propylidène-propylamine, avait émis, probablement à la suite de l'altération visible du composé qu'il avait préparé, l'idée d'une oxydation résultant de l'intervention de l'air.

Dans le but de vérifier si une action chimique de ce genre pouvait se produire de façon spontanée, nous avons soumis un échantillon de *butylidène-éthylamine* à l'action de l'oxygène. Le dispositif expérimental adopté permettait l'exclusion de l'air, l'approvisionnement en oxygène et la mesure du gaz utilisé. A vrai dire, ce gaz emmagasiné sur l'eau était saturé de vapeur d'eau.

Ces conditions étant réalisées, on met en œuvre 10 gr. de butylidène-éthylamine. L'absorption de l'oxygène commence dès que le contact est établi ; elle est rapide au cours des dix premiers jours, puis se ralentit. A ce moment, le produit mis en action perd son homogénéité, se sépare en deux couches ; l'absorption d'oxygène devient de moins en moins marquée et s'annule à partir du 60^e jour ; à ce moment la quantité d'oxygène absorbé est de 420 cc.

L'aldimine initiale a fait alors place à un ensemble de deux phases distinctes de couleur brunâtre et de consistance un peu visqueuse.

L'ouverture de l'appareil ayant eu lieu, on perçoit un forte odeur d'éthylamine, l'eau du récipient d'oxygène est elle-même devenue alcaline et possède la même odeur.

L'ensemble des deux liquides non miscibles, signalés plus haut, est traité par décantation, ce qui fournit une fraction surnageante A et une partie sous-jacente B que l'on examine.

Le liquide A, après dessiccation sur la potasse, est distillé. Il ne passe rien au-dessous de 145° ; on recueille ensuite 0 gr. 30 de 145° à 162° , 0 gr. 50 de 162° à 184° , 1 gr. 50 de 185° à 190° , 1 gr. de 190° à 214° .

La distillation ne s'établissant qu'à 145° , on en peut conclure à une transformation à peu près complète de la butylidène-éthylamine dont le point d'ébullition est 102° .

Les deux premières fractions, peu abondantes, n'ont pas été examinées.

Quant aux fractions 185° - 190° et 190° - 214° , traitées séparément par l'acide sulfurique N à l'ébullition, elles se comportent comme contenant un produit hydrolysable avec libération d'une amine ; celle-ci semble devoir être l'éthylamine, mais n'a pas été caractérisée non plus que le produit qui devait l'accompagner.

Le liquide B est alcalin. Après addition d'un léger excès de soude, puis d'eau, on entraîne une petite quantité de produits basiques à la vapeur d'eau ; le résidu obtenu acidulé par l'acide sulfurique en excès puis soumis à la distillation fournit un distillat aqueux présentant une faible odeur d'acide butyrique ; après l'avoir neutralisé à l'eau de baryte et desséché, on ajoute à l'extrait obtenu un mélange chaud d'alcool et d'acide sulfurique. On perçoit alors une faible odeur de butyrate d'éthyle.

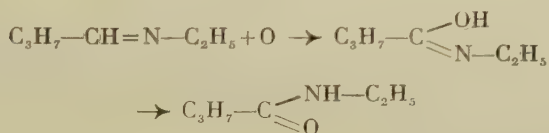
En résumé, cet essai d'oxydation de la butylidène-éthylamine par l'oxygène humide a permis de reconnaître la mise en liberté d'éthylamine, la formation

d'une faible quantité d'acide butyrique, la disparition a peu près complète de la butylidène-éthylamine. Cette dernière s'est transformée en composés de point d'ébullition plus élevé que le sien, comprenant un produit hydrolysable qui peut être une imine différente de la butylidène-éthylamine, mais dont l'étude n'a pas été approfondie.

Les résultats semblent, toutefois, exclure une transformation importante de l'imine étudiée en un produit normal d'oxydation. Si l'on adopte l'idée simple qu'un tel corps puisse s'oxyder spontanément au contact de l'air suivant le même mécanisme que l'aldéhyde dont il dérive



on aurait dû obtenir comme produit final de l'oxydation de la butylidène-éthylamine, avec formation transitoire d'une forme isoamide, la n-butyryléthylamide :



ESSAI DE STABILISATION DES IMINES.

L'oxygène semblant favoriser l'altération des imines, nous avons tenté de les stabiliser par l'emploi d'un anti-oxydant tel que l'hydroquinone. Les essais ont porté sur un terme moyen : la butylidène-éthylamine.

1° *Essai d'amélioration du rendement.* — L'addition d'hydroquinone à des concentrations variant de 1 % à 1 %₀ n'exerce aucune influence sensible sur la formation du résidu de distillation de l'imine.

2^e *Essai de conservation.* — Les indices de réfraction de la butylidène-éthylamine, en contact en flacon émeri avec de l'hydroquinone à concentrations différentes, s'établissent suivant le tableau :

Indice initial : $n_D^{20,5} = 1,4105$

Temps	Produit sans hydro- quinone	Hydro- quinone à 1/10.000	Hydro- quinone à 1/1.000	Hydro- quinone à 1/100
30 minutes.	1,4105	1,4105	1,4105	1,4105
24 h. 30....	1,4154	1,4111	1,4136	1,4195
113 heures..	1,4273	1,4253	1,4252	1,4318
215 h. 30....	1,4316	1,4329	1,4346	1,4378
336 h. 30....	1,4387	1,4387	1,4405	1,4436
570 h. 30....	1,4472	1,4431	1,4470	1,4488

Pour la concentration à 1/10.000 l'altération se trouve retardée surtout au début.

Celle de 1/1000 n'apporte aucune modification.

Celle de 1/100 accélère la transformation.

Finalement, on arrive à peu près aux mêmes résultats après 570 heures pour les trois cas examinés.

CHAPITRE II

RECHERCHE D'UN POLYMÈRE DÉFINI

La question de l'existence ou de la non-existence de polymères des aldimines nous ayant semblé justifiable d'une recherche directe, nous avons pris comme point de départ d'une tentative de ce genre les produits bruts de transformation des aldimines qui restent après leur rectification ou qui sont susceptibles d'exister dans des aldimines anciennes.

I) Examen de résidus de rectification d'aldimines

Pour rechercher les polymères dans les résidus de distillation, nous nous sommes adressé à une imine de poids moléculaire peu élevé, l'éthylidène-méthylamine, à une imine de poids moléculaire moyen, la butylidène-éthylamine, et à une imine de poids moléculaire assez élevé, l'heptylidène-méthylamine.

1. ETHYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE.

Un résidu de distillation de cette imine présentait une teneur en azote de 20,43 ⁽¹⁾ et 21,52 ⁽²⁾ alors que l'aldimine qu'on en avait séparée devait en contenir 24,54 %. Il était donc peu probable que ce résidu contint, principalement, un polymère de

(1) Substance :	0,2468
(2) ———— :	0,3332

SO ₄ H ₂ N/5 utilisé :	18.
————— :	25,6.

$\text{CH}_3\text{—CH=N—CH}_3$. On n'en a pu retirer par rectification comme distillant d'une façon à peu près régulière qu'une fraction Eb. = 180°-200° pour laquelle l'analyse a donné 18,27 ⁽¹⁾ et 18,50 ⁽²⁾ % d'azote ⁽³⁾.

2. BUTYLIDÈNE-ETHYLAMINE.

Le résidu de distillation de cette imine donnait un poids moléculaire cryoscopique de 166 ⁽⁴⁾, alors que la butylidène-éthylamine doit donner 99. L'indice de réfraction était $n_D^{18,5} = 1,4658$ et la densité $D_4^{18,5} = 0,8355$.

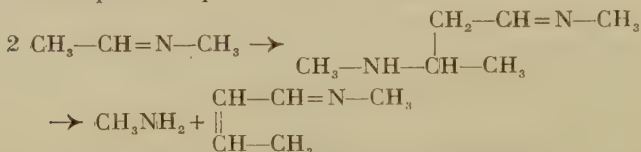
Le nombre trouvé pour le poids moléculaire n'excluant pas la présence d'un polymère de l'imine envisagée, le produit fut soumis à la distillation fractionnée et fournit 3 fractions distillant sans point fixe.

1° Eb. = 120°-180° N% 11,97 ⁽⁵⁾ et 12,35 ⁽⁶⁾ $n_D^{18,5} = 1,4300$
 2° Eb. = 180°-200° N% 9,99 ⁽⁷⁾ $n_D^{18,5} = 1,4614$
 3° Eb. = 200°-220° N% 9,45 ⁽⁸⁾ et 9,86 ⁽⁹⁾ $n_D^{18,5} = 1,4687$

(1) Substance : 0,1975 SO_4H_2 N/5 utilisé : 12,85.

(2) — 0,1908 — 12,6.

(3) En admettant que l'éthylidène-méthylamine puisse se condenser suivant le mode indiqué par EMERSON et ses collaborateurs, on peut attribuer au composé qui serait obtenu la formule représentée par l'écriture suivante :



Le composé ainsi formé serait la crotonylidène-méthylamine de teneur en azote 16,85 % et bouillant vers 114°-115° dont l'essai de préparation à partir de l'aldéhyde crotonique et de la méthylamine a été indiqué plus haut (page 69). Or cette imine, elle-même particulièrement instable, n'a pu être obtenue par nous à l'état de pureté.

(4) Substance : 0,1822 C_6H_6 : 19,8788 $\Delta t = 0^\circ 28$.

(5) — 0,1240 SO_4H_2 N/5 utilisé : 5,30.

(6) — 0,1247 — 5,50.

(7) — 0,2060 — 7,35.

(8) — 0,1867 — 6,30.

(9) — 0,1817 — 6,40.

L'absence de point fixe et la teneur en azote trop faible ne laissent pas entrevoir la présence en quantité prédominante et isolable de butyлідène-éthylamine ($N\% = 14,12$) ou d'un de ses polymères ⁽¹⁾.

3. HEPTYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE.

La distillation des résidus de rectification de cette imine (Eb. = 160° à l'état pur) ne fournit que deux faibles fractions :

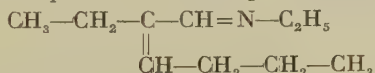
1° Eb. = 272° - 278° (2 gr.) $N\%$ 6,73 ⁽²⁾ et 6,78 ⁽³⁾.

2° Eb. = 278° - 300° (1 gr.) $N\%$ 6,52 ⁽⁴⁾ et 6,58 ⁽⁵⁾.

alors que l'imine ainsi qu'un polymère doit contenir 11,01 % d'azote ⁽⁶⁾.

Les opérations rapportées ci-dessus ne nous permettent pas de conclure à la présence de polymères d'aldimine, au moins en quantité un peu importante

(1) Il y a peut-être quelques raisons d'envisager ici la formation d'un produit de condensation avec perte d'éthylamine suivant un mécanisme analogue à celui qu'ont trouvé EMERSON, HESS et UHLE en étudiant la décomposition de la butyлідène-butylamine. La formule du composé susceptible de prendre naissance dans le présent cas serait par analogie :



dont le pourcentage en azote est de 9,13%. Or la fraction ci-dessus marquée 3° et bouillant à 200° - 220° montre une teneur en azote de 9,45 ou 9,86 %.

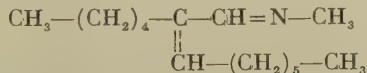
(2) Substance : 0,4370 SO_4H_2 N/5 utilisé : 10,50.

(3) — 0,2353 — 5,70.

(4) — 0,3434 — 8, ».

(5) — 0,3701 — 8,70.

(6) L'heptyлідène-méthylamine peut se transformer suivant le mode indiqué par EMERSON, il faut admettre la formation d'un produit de condensation de formule :



dont la teneur en azote serait de 6,27 %.

Or, la fraction 2° Eb. 278° à 300° contient % : 6,52 d'azote.

dans les produits supérieurs de la distillation des imines. L'hypothèse de la formation de produits de condensation de deux molécules d'une aldimine avec perte d'une molécule de l'amine génératrice semblerait mieux rendre compte de la transformation que peut subir une aldimine au cours de sa distillation.

II) Recherches sur les imines vieilles

L'étude faite, du même point de vue, sur des imines conservées pendant des temps variables donne lieu à des remarques du même genre. Nos expériences ont porté sur la propylidène-méthylamine et sur la butylidène-éthylamine.

PROPYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE.

Un échantillon conservé en flacon émeri pendant plusieurs mois a formé deux couches que l'on sépare l'une de l'autre. La couche supérieure séchée sur potasse fournit à la distillation deux fractions. L'examen de la première a donné :

$$E_{b_{773}} = 75^{\circ} - 110^{\circ} \quad n_D^{17,5} = 1,4672 \quad N\% \quad 15,39^{(1)} \text{ et } 15,12^{(2)}$$

L'examen de la deuxième a donné :

$$E_{b_{773}} = 110^{\circ} - 215^{\circ} \quad n_D^{17,5} = 1,4741 \quad N\% \quad 15,40^{(3)} \text{ et } 15,26^{(4)}$$

Calculé pour C_4H_9N : 19,69.

(1) Substance :	0,2102	SO_4H_2	N/5	utilisé :	11,55.
(2) —	0,1352	—	—		7,30.
(3) —	0,1164	—	—		6,40
(4) —	0,2248	—	—		12,25.

BUTYLIDÈNE-ÉTHYLAMINE

La durée de conservation dans un flacon à moitié rempli a été de 6 à 7 mois. Le récipient a été débouché à plusieurs reprises. Il se dégage à l'ouverture une odeur d'éthylamine. A la distillation, le point d'ébullition s'élève régulièrement. On recueille plusieurs fractions ; on détermine pour chacune d'elles le pourcentage en azote, le poids moléculaire et l'indice de réfraction.

Eb.	Poids	N %	M	$n_D^{16,5}$	Calculé pour $C_6H_{13}N$	
					N %	M
1° 70°-100°	4 gr. »	16,15 (1) -16,07 (2)	94 (3)	1,4100	14,12	99
2° 100°-150°	4 gr. 50	14,22 (4) -14,21 (5) 14,28 (6)	100 (7)	1,4163		
3° 150°-180°	3 gr. 50	10,06 (8) -10,31 (9)	113 (10)	1,4610		
4° 180°-200°	3 gr. »	9,85 (11) - 9,67 (12)	»	1,4670		
5° 200°-230°	2 gr. »	8,79 (13) - 9,42 (14)	151 (15)	1,4738		

La butylidène-éthylamine ayant une teneur en azote de 14,12 % et un poids moléculaire de 99, un indice de réfraction de 1,4105 à 20°5, il y a lieu de considérer que la fraction 1° est constituée par de la butylidène-éthylamine contenant sans doute de l'éthylamine libre. La fraction 2° est formée de butylidène-éthylamine sensiblement pure.

(1) Substance :	0,1474	SO_4H_2 N/5 utilisé :	8,50.
(2) —	0,2388	—	13,70.
(3) —	0,1972	$C_6H_6=16,4608$	$\Delta t=0^{\circ}65$.
(4) —	0,1428	SO_4H_2 N/5 utilisé :	7,25.
(5) —	0,2957	—	15, ».
(6) —	0,1579	—	8,05.
(7) —	0,1644	$C_6H_6=15,2020$	$\Delta t=0^{\circ}55$.
(8) —	0,1907	SO_4H_2 N/5 utilisé :	6,85.
(9) —	0,1304	—	4,80.
(10) —	0,1807	$C_6H_6=11,5965$	$\Delta t=0^{\circ}70$.
(11) —	0,1479	SO_4H_2 N/5 utilisé :	5,20.
(12) —	0,1289	—	4,45.
(13) —	0,4493	—	14,10.
(14) —	0,3493	—	11,75.
(15) —	0,2309	$C_6H_6=11,7543$	$\Delta t=0^{\circ}66$.

Quant aux fractions 3° et 4° notablement moins riches en azote et de poids moléculaires supérieurs à 99, elles ne peuvent pas contenir principalement un polymère de la butylidène-éthylamine.

La fraction 5° Eb.=200°-230° se rapproche de la fraction analogue Eb.=200°-220° obtenue en rectifiant un résidu de distillation de la butylidène-éthylamine (1).

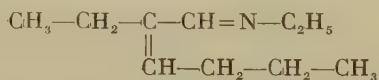
Les essais précédents établissent une analogie très marquée entre le comportement d'un résidu de distillation d'imine et celui d'une imine vieillie. Dans les deux cas, l'indice de réfraction et le poids moléculaire augmentent, en même temps que le point d'ébullition s'élève, et que le taux d'azote diminue.

Les essais mentionnés plus haut n'ont donc en aucune façon permis de mettre en évidence la production d'un polymère de l'une quelconque des imines étudiées.

Pour ajouter un essai aux précédents, nous avons préparé un échantillon d'éthylidène-méthylamine aussi pur que possible et l'avons soumis à l'action d'une température de 100° pendant un certain temps.

L'examen du produit obtenu n'a fourni aucune indication positive en faveur de l'existence d'un polymère.

(1) Nous avons envisagé pour ce produit accessoire, en tenant compte de sa teneur en azote, la possibilité de contenir l'imine suivante :



qui pourrait se produire à partir de la butylidène-éthylamine suivant le mécanisme indiqué par EMERSON. Cette imine de transformation laisse prévoir une teneur en azote de 9,13 % ainsi qu'un poids moléculaire de 153. Or le produit résultant de la décomposition à froid de la butylidène-éthylamine a donné comme valeurs numériques : N % 8,79 et 9,42 et M=151.

L'éthylidène-méthylamine bouillant à 28°-30° est introduite dans un tube en verre épais qu'on scelle après y avoir fait le vide, en refroidissant par la neige carbonique. L'appareil est chauffé dans l'eau bouillante pendant 10 heures.

Le produit refroidi a conservé son aspect primitif. Il n'y a pas de modification apparente, ni coloration, ni viscosité. Son contenu est soumis à la distillation. On isole trois fractions.

$E_{b_n} = 28^\circ$ N% 27,54 ⁽¹⁾ et 27,57 ⁽²⁾.

29°-32° N% 27,27 ⁽³⁾ et 28,10 ⁽⁴⁾.

130°-190° N% 20,17 ⁽⁵⁾ et 20,81 ⁽⁶⁾.

Calculé pour $\text{CH}_3\text{---CH=N---CH}_3$: 24,54.

La première et la deuxième partie ont sensiblement la même composition. Elles contiennent un excès d'azote par rapport à la teneur en cet élément de l'imine primitive. Donc une partie du produit s'est décomposée sans polymérisation. Quant à la dernière partie dont le poids est de 0,50 environ, elle ne correspond pas au polymère cherché, étant donné la diminution du taux d'azote.

De tous les essais précédemment réalisés, il ressort qu'aucun polymère de structure déterminée n'a pu être isolé à partir des aldimines. La formation d'un produit résultant d'une condensation entre deux molécules d'imine avec élimination d'une molécule de l'amine génératrice serait peut-être susceptible d'apporter ici une explication.

(1) Substance :	0,1912	SO_4H_2	N/5 utilisé :	18,80.
(2) —	0,1326	—		13,05.
(3) —	0,1827	—		18,20.
(4) —	0,1620	—		16,25.
(5) —	0,1639	—		11,80.
(6) —	0,1750	—		13, ».

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ALTÉRATION DES ALDIMINES
D'APRÈS LA VARIATION
DE LEUR INDICE DE RÉFRACTION

Nous venons de voir que les aldimines s'altèrent plus ou moins rapidement ; la nature de cette modification ne semble pas être celle d'une polymérisation.

On peut noter ce changement en déterminant la variation de la densité ou de l'indice de réfraction, qui augmentent à mesure que les aldimines vieillissent.

L'évolution de cette altération peut donc être suivie en mesurant seulement l'indice de réfraction des aldimines à des intervalles de temps de plus en plus grands et son allure traduite par l'établissement d'une courbe de l'indice en fonction du temps.

Avant de procéder aux mesures dont nous donnons le détail plus loin, il nous a paru nécessaire d'examiner si l'air pouvait intervenir de quelque façon dans le processus du phénomène étudié et l'influencer. Dans ce but, nous avons effectué des essais préliminaires : ceux-ci ont consisté à répartir, avant l'emploi, une aldimine déterminée, d'une part, dans un flacon bouchant émeri, et, de l'autre dans des ampoules de verre scellées ensuite à la lampe. L'étude qui fut faite au réfractomètre du produit tiré de ces deux sortes d'échantillons, après des temps donnés, conduisit à constater que l'air n'avait qu'une influence peu considérable.

La structure de la chaîne, le poids moléculaire ayant une influence sur la rapidité de cette variation, nous étudierons :

1°) Une imine à chaîne linéaire de poids moléculaire moyen : la butylidène-éthylamine.

2°) Une imine dont la chaîne carbonée présente une seule ramification : l'isobutylidène-méthylamine.

3°) Une imine à ramification double : l'isobutylidène-isopropylamine.

L'indice de réfraction, la densité et le poids moléculaire ayant été déterminés immédiatement après la distillation, deux portions égales de produit sont placées, l'une dans un flacon émeri, l'autre dans des ampoules scellées. L'indice de réfraction varie dans le même sens que la densité, donc sa détermination suffit pour caractériser la transformation de l'imine étudiée.

Chaque détermination a été faite simultanément sur le produit du flacon et sur celui d'une ampoule scellée.

Des courbes représentent dans chaque cas l'allure du phénomène.

BUTYLIDÈNE-ETHYLAMINE (en flacon) (Courbe 1, Fig. 1).

Temps	Température	Indice	D_4^t	M	M théorique
30 min. après dist.	20°5	1,4105	0,7457	99 (1)	99
24 h. 30	—	1,4154	0,7482	104 (2)	»
113 h.	—	1,4273	0,7814	121 (3)	»
215 h. 30	—	1,4316	0,7903	124 (4)	»
336 h. 30	—	1,4387	»	»	»
570 h. 30	—	1,4472	»	155 (5)	»

(1) Substance :	0,2282	$C_6H_6 = 16,2669$	$\Delta t = 0^{\circ}72.$
(2) —	0,2209	— 14,2233	— 0°76.
(3) —	0,3288	— 16,6796	— 0°83.
(4) —	0,3850	— 13,7137	— 1°15.
(5) —	0,3525	— 17,0404	— 0°68.

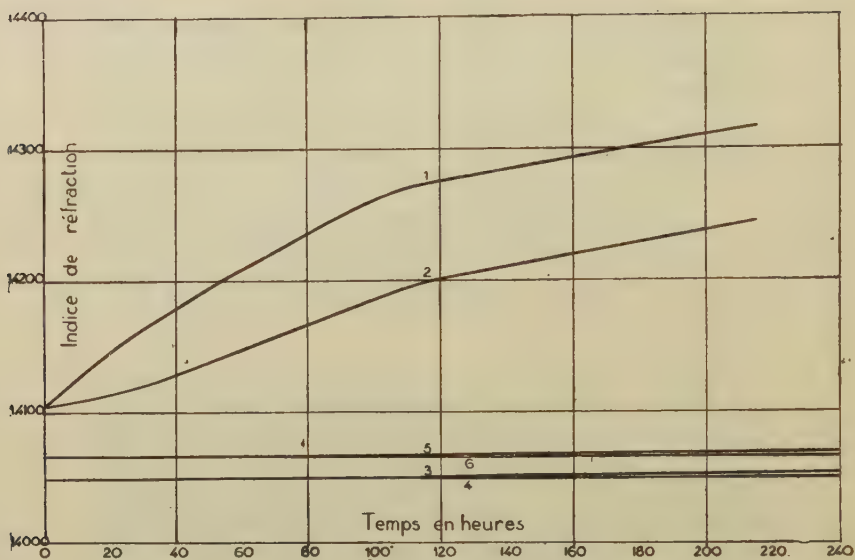


FIG. 1

BUTYLIDENE-ETHYLAMINE (en ampoule scellée) (Courbe 2, Fig. 1).

Temps	Tempé- rature	Indice	D_4^i	M	M théorique
30 min. apr. dist.	20°5	1,4105	0,7457	99	99
24 h. 30	—	1,4114	»	»	»
113 h. »	—	1,4199	»	»	»
215 h. 30	—	1,4245	»	116 (1)	»
336 h. 30	—	1,4310	»	»	»
672 h. »	—	1,4328	»	»	»
1.126 h. »	—	1,4343	»	135 (2)	»
2.038 h. »	—	1,4371	»	136 (3)	»
5.734 h. »	—	1,4437	0,8224	146 (4)	»

(1) Substance :	0,2234	$C_6H_8=13,5440$	$\Delta t=0^{\circ}72.$
(2) —	0,2823	— 16,5502	— 0°64.
(3) —	0,3458	— 18,0055	— 0°72.
(4) —	0,3366	— 17,4973	— 0°67.

ISOBUTYLIDENE-METHYLAMINE (en flacon) (Courbe 3, Fig. 1).

Temps	Tempé- rature	Indice	D_4^t	M	M théorique
30 min. apr. dist.	12°5	1,4049	0,7411	83 (1)	85
41 h. » —	—	1,4050	»	»	»
498 h. » —	—	1,4099	»	»	»
1.408 h. » —	—	1,4180	»	»	»

ISOBUTYLIDENE-METHYLAMINE (en ampoule scellée) (Courbe 4, Fig. 1).

Temps	Tempé- rature	Indice	D_4^t	M	M théorique
30 min. apr. dist.	12°5	1,4049	0,7411	83	85
41 h. » —	—	1,4049	»	»	»
498 h. » —	—	1,4050	»	»	»
1.408 h. » —	—	1,4050	»	»	»
5.100 h. » —	—	1,4064	»	»	»

ISOBUTYLIDENE-ISOPROPYLAMINE (en flacon) (Courbe 5, Fig. 1).

Temps	Tempé- rature	Indice	D_4^t	M	M théorique
30 min. apr. dist.	13°5	1,4066	0,7341	117 (2)	113
65 h. 30 —	—	1,4066	»	»	»
525 h. » —	—	1,4072	»	»	»

ISOBUTYLIDENE-ISOPROPYLAMINE (en ampoule scellée) (Courbe 6, Fig. 1).

Temps	Tempé- rature	Indice	D_4^t	M	M théorique
30 min. apr. dist.	13°5	1,4066	0,7341	117	113
65 h. 30 —	—	1,4066	»	»	»
525 h. » —	—	1,4066	»	»	»
5.133 h. » —	—	1,4350	»	133 (3)	»

L'examen des courbes obtenues montre qu'au cours des premières heures, les variations des indices de réfraction suivent des marches sensiblement parallèles, que le produit soit conservé à l'abri de l'air ou en flacon bouché émeri.

(1) Substance :	0,3333	$C_6H_8 = 13,9837$	$\Delta t = 1^{\circ}45.$
(2) —	0,2884	— 13,2049	— 0°95.
(3) —	0,2580	— 18,5698	— 0°53.

On remarque seulement qu'une valeur plus élevée de l'indice est observée pour le produit conservé en flacon, mais la marche du phénomène conserve la même allure.

Dans le cas des imines dérivées de l'aldéhyde isobutyrique, la variation est sensiblement nulle, tout au moins dans les premières heures qui suivent sa préparation.

Comme on peut négliger l'action de l'air, les mesures d'indices rassemblées ci-dessous ont été faites sur un échantillon unique d'aldimine conservé en flacon bouché. Les résultats consignés dans des tableaux sont représentés par des courbes : indice en ordonnée et temps en abscisse.

Certaines de ces courbes ont été répétées plusieurs fois, les mesures étant faites sur des imines dérivées soit du même aldéhyde, soit de la même amine, de façon à pouvoir comparer les résultats obtenus.

Les variations d'indices des imines n'ayant pu être obtenues à l'état pur sont représentées par des chiffres en italique et des courbes en pointillés.

I) Imines dérivées de la méthylamine

1. ETHYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE (13°5) (Courbe 1, Fig. 2).

15 min. après dist...	<i>1,4010</i>	1 h. 15 après dist...	<i>1,4064</i>
20 min. — ...	<i>1,4012</i>	4 h. 15 — ...	<i>1,4355</i>
25 min. — ...	<i>1,4016</i>	7 h. 15 — ...	<i>1,4497</i>
30 min. — ...	<i>1,4020</i>	21 h. 45 — ...	<i>1,4632</i>
35 min. — ...	<i>1,4025</i>	31 h. 45 — ...	<i>1,4653</i>
40 min. — ...	<i>1,4028</i>	55 h. 15 — ...	<i>1,4680</i>
45 min. — ...	<i>1,4034</i>	77 h. 15 — ...	<i>1,4694</i>
50 min. — ...	<i>1,4037</i>	91 h. » — ...	<i>1,4699</i>
55 min. — ...	<i>1,4040</i>	115 h. » — ...	<i>1,4699</i>
1 h. » — ...	<i>1,4045</i>	168 h. » — ...	<i>1,4700</i>
1 h. 05 — ...	<i>1,4052</i>	216 h. » — ...	<i>1,4705</i>
1 h. 10 — ...	<i>1,4059</i>	312 h. » — ...	<i>1,4720</i>

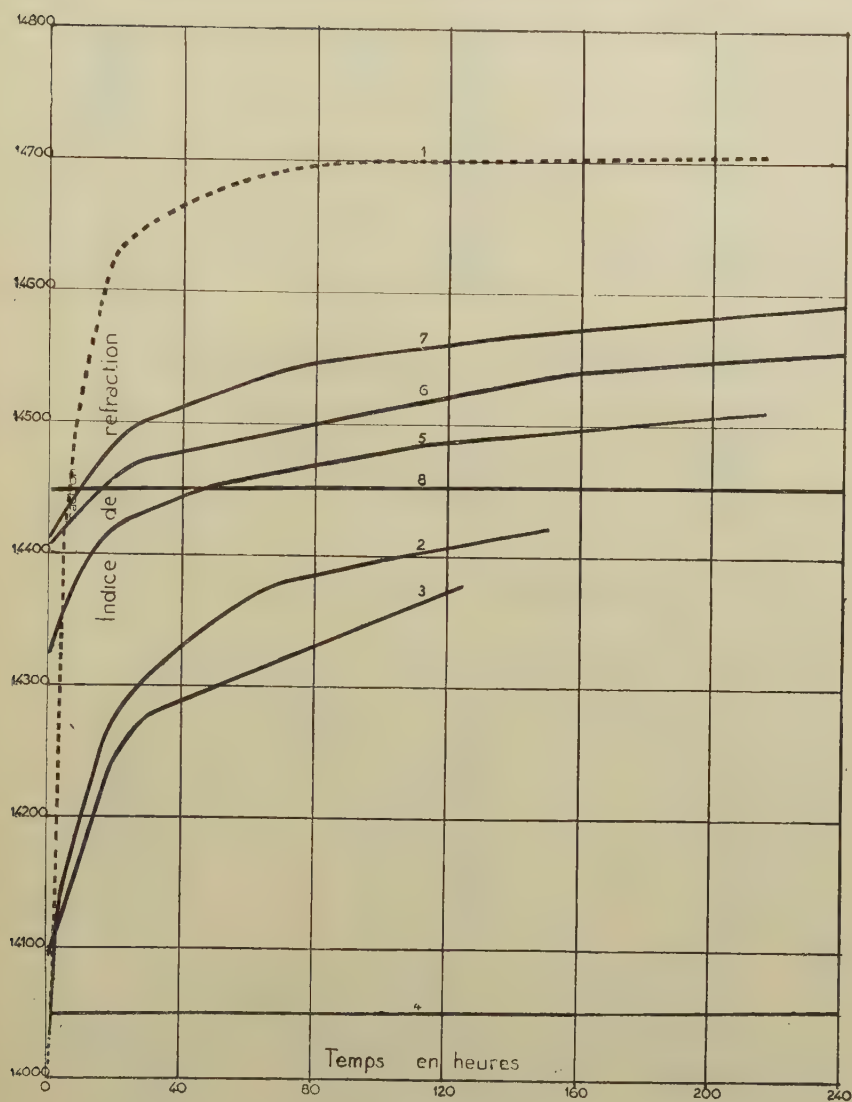


FIG. 2

2. *PROPYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE* (12°5) (Coube 2, Fig. 2).

15 min. après dist...	1,4033	1 h. 20 après dist...	1,4060
20 min. — ...	1,4034	1 h. 25 — ...	1,4062
25 min. — ...	1,4036	1 h. 30 — ...	1,4065
30 min. — ...	1,4037	1 h. 35 — ...	1,4068
35 min. — ...	1,4040	5 h. 15 — ...	1,4158
40 min. — ...	1,4042	9 h. 15 — ...	1,4180
45 min. — ...	1,4045	24 h. » — ...	1,4292
50 min. — ...	1,4048	32 h. 15 — ...	1,4314
55 min. — ...	1,4050	71 h. 15 — ...	1,4381
1 h. » — ...	1,4051	96 h. 15 — ...	1,4394
1 h. 05 — ...	1,4053	150 h. 15 — ...	1,4421
1 h. 10 — ...	1,4056	743 h. » (1) — ...	1,4745
1 h. 15 — ...	1,4059		

3. *BUTYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE* (13°) (Courbe 3, Fig. 2).

15 min. après dist...	1,4095	8 h. 30 après dist...	1,4180
25 min. — ...	1,4097	21 h. 15 — ...	1,4251
30 min. — ...	1,4100	28 h. 45 — ...	1,4275
40 min. — ...	1,4102	124 h. 45 — ...	1,4378
4 h. 15 — ...	1,4142	575 h. » — ...	1,4460
6 h. » — ...	1,4161		

4. *ISOBUTYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE* (12°5) (Courbe 4, Fig. 2).
Voir page 107.5. *HEPTYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE* (14°) (Courbe 5, Fig. 2).

15 min. après dist..	1,4324	22 h. 15 après dist...	1,4426
30 min. — ..	1,4327	46 h. 15 — ...	1,4452
45 min. — ..	1,4330	64 h. 15 — ...	1,4460
1 h. » — ..	1,4333	88 h. 15 — ...	1,4472
1 h. 15 — ..	1,4336	114 h. 15 — ...	1,4486
1 h. 30 — ..	1,4340	161 h. 15 — ...	1,4498
1 h. 45 — ..	1,4342	216 h. » — ...	1,4510
2 h. » — ..	1,4344	305 h. » — ...	1,4523
2 h. 15 — ..	1,4347	425 h. » — ...	1,4540
15 h. 45 — ..	1,4409		

6. *NONYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE* (15°) (Courbe 6, Fig. 2).

30 min. après dist..	1,4407	336 h. 30 après dist..	1,4570
25 h. 30 — ..	1,4469	641 h. 30 — ..	1,4592
161 h. 30 — ..	1,4541	694 h. 30 — ..	1,4595
289 h. 30 — ..	1,4565		

(1) Le produit n'est plus homogène.

7. DÉCYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE (17°5) (Courbe 7, Fig. 2).

30 min. après dist..	1,4412	137 h. » après dist..	1,4567
24 h. 30 — ..	1,4496	240 h. » — ..	1,4592
48 h. » — ..	1,4520	857 h. » — ..	1,4705
70 h. » — ..	1,4540		

8. MÉTHYLNONYLÉTHYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE (17°5) (Courbe 8, Fig. 2).

30 min. après dist..	1,4448	164 h. » après dist..	1,4452
27 h. 30 — ..	1,4449	267 h. » — ..	1,4455
75 h. 30 — ..	1,4452	883 h. » — ..	1,4488

Ces résultats montrent que les dérivés de la méthylamine semblent se transformer d'autant plus vite que leur poids moléculaire est plus faible. Il en va autrement des dérivés à chaîne ramifiée (isobutylidène-méthylamine et méthylnonyléthylidène-méthylamine) qui ne semblent pas subir de modification appréciable.

II) Imines dérivées de l'aldéhyde acétique

1. ETHYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE (13°5), (Courbe 1, Fig. 3).
Voir page 108.

2. ETHYLIDÈNE-ÉTHYLAMINE (13°) (Courbe 2, Fig. 3).

15 min. après dist..	1,3953	112 h. » après dist..	1,4200
1 h. » — ..	1,3953	136 h. » — ..	1,4235
17 h. » — ..	1,4000	167 h. » — ..	1,4270
40 h. » — ..	1,4053	209 h. » — ..	1,4320
49 h. » — ..	1,4088	257 h. » — ..	1,4391
66 h. » — ..	1,4126	377 h. » — ..	1,4450
89 h. » — ..	1,4165		

3. ETHYLIDÈNE-PROPYLAMINE (14°) (Courbe 3, Fig. 3).

30 min. après dist..	1,4083	97 h. » après dist..	1,4212
5 h. 30 — ..	1,4086	126 h. 30 — ..	1,4244
23 h. 30 — ..	1,4112	168 h. 30 — ..	1,4280
49 h. 30 — ..	1,4153	432 h. 30 — ..	1,4394
72 h. 30 — ..	1,4184		

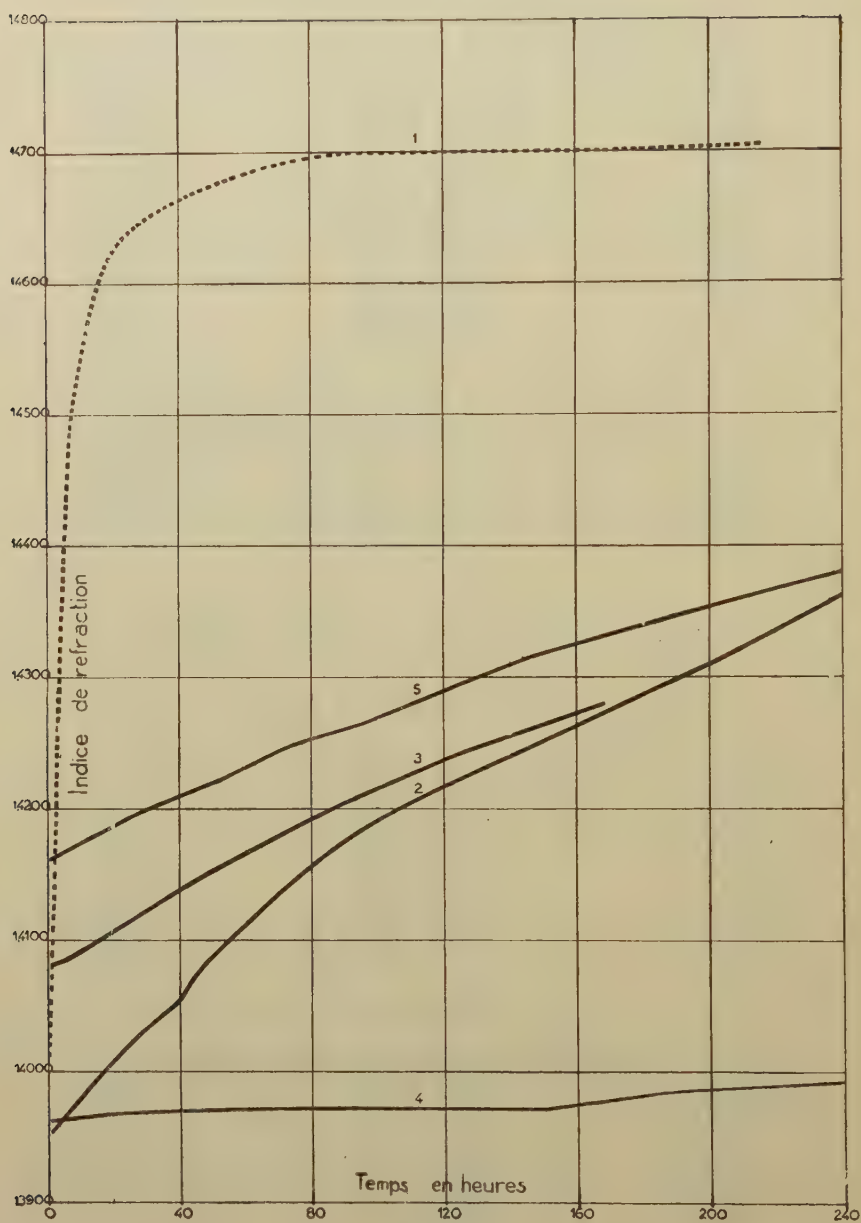


FIG. 3

4. *ETHYLIDÈNE-ISOPROPYLAMINE* (14°) (Courbe 4, Fig. 3).

30 min. après dist..	1,3963	148 h. 30 après dist..	1,3972
4 h. 30 — ..	1,3963	190 h. 30 — ..	1,3986
22 h. 30 — ..	1,3969	264 h. » — ..	1,3996
54 h. 30 — ..	1,3972		

5. *ETHYLIDÈNE-BUTYLAMINE* (14°) (Courbe 5, Fig. 3).

30 min. après dist..	1,4162	144 h. 30 après dist..	1,4314
7 h. 30 — ..	1,4168	168 h. 30 — ..	1,4332
29 h. 30 — ..	1,4199	198 h. 30 — ..	1,4352
53 h. 30 — ..	1,4223	240 h. 30 — ..	1,4379
73 h. 30 — ..	1,4249	504 h. 30 — ..	1,4463
95 h. 30 — ..	1,4264		

L'altération de ces imines est moins rapide que dans les cas précédents et se ralentit quand augmente le poids moléculaire. Pour le dérivé à chaîne ramifiée (éthylidène-isopropylamine) la modification est sensiblement nulle.

III) Imines dérivées de l'éthylamine

1. *ETHYLIDÈNE-ETHYLAMINE* (13°) (Courbe 1, Fig. 4). Voir page 111.2. *PROPYLIDÈNE-ÉTHYLAMINE* (14°) (Courbe 2, Fig. 4).

30 min. après dist..	1,4053	169 h. 30 après dist..	1,4402
54 h. 30 — ..	1,4152	193 h. 30 — ..	1,4444
78 h. 30 — ..	1,4207	223 h. 30 — ..	1,4478
98 h. 30 — ..	1,4261	265 h. 30 — ..	1,4512
120 h. 30 — ..	1,4320	529 h. 30 — ..	1,4583

3. *BUTYLIDÈNE-ÉTHYLAMINE* (20°5) (Courbe 3, Fig. 4). Voir page 106.4. *ISOBUTYLIDÈNE-ÉTHYLAMINE* (15°) (Courbe 4, Fig. 4).

30 min. après dist..	1,4072	212 h. 30 après dist..	1,4150
26 h. 30 — ..	1,4072	241 h. 30 — ..	1,4187
66 h. 30 — ..	1,4077	288 h. 30 — ..	1,4227
147 h. 30 — ..	1,4101	308 h. 30 — ..	1,4236
169 h. 30 — ..	1,4112	378 h. 30 — ..	1,4289

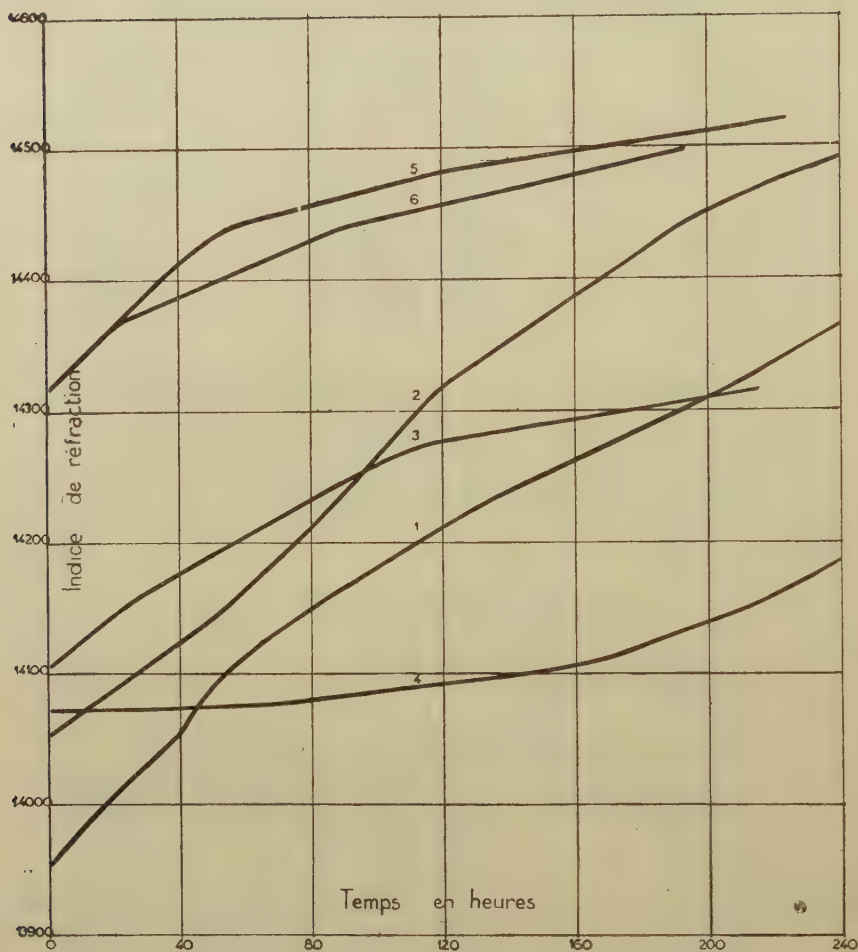


FIG. 4

5. HEPTYLIDÈNE-ÉTHYLAMINE (14°) (Courbe 5, Fig. 4).

30 min. après dist..	1,4316	121 h. » après dist..	1,4482
32 h. » — ..	1,4397	224 h. » — ..	1,4522
56 h. » — ..	1,4441	840 h. » — ..	1,4587

6. OCTYLIDÈNE-ETHYLAMINE (21°) (Courbe 6, Fig. 4).

30 min. après dist..	1,4317	193 h. 30 après dist..	1,4499
23 h. 30 — ..	1,4370	811 h. » — ..	1,4578
91 h. 30 — ..	1,4441		

Ces résultats sont comparables aux précédents.

IV) Imines dérivées de la propylamine

1. ETHYLIDÈNE - PROPYLAMINE (Courbe 1, Fig. 5). Voir page 111.

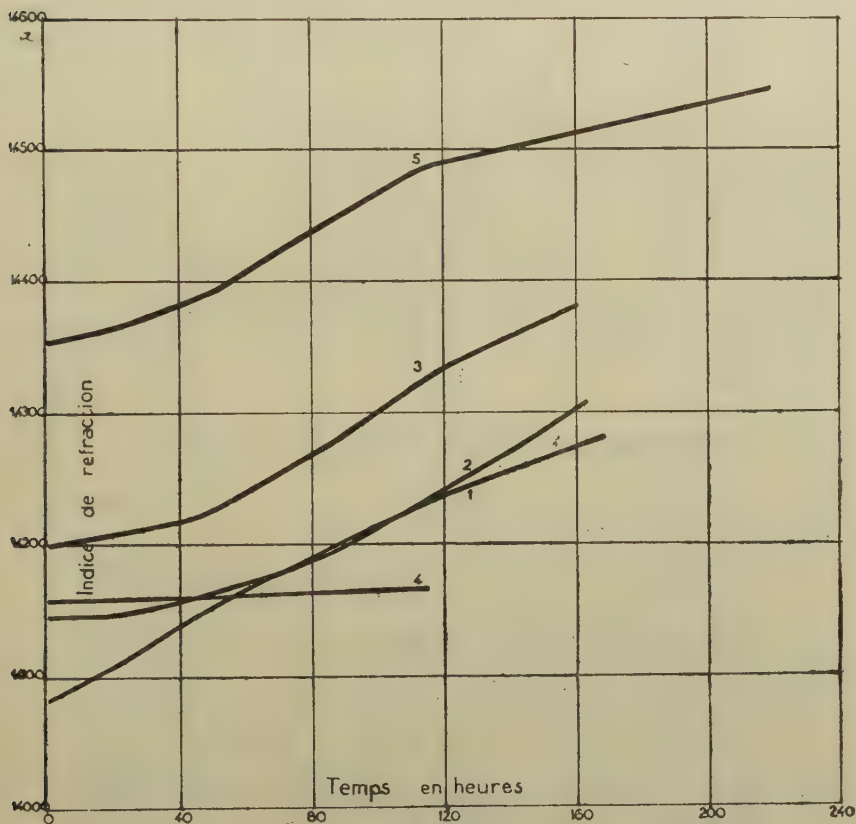


FIG. 5

2. *PROPYLIDÈNE-PROPYLAMINE* (14°) (Courbe 2, Fig. 5).

30 min. après dist..	1,4146	91 h. 30 après dist..	1,4200
18 h. 30 — ..	1,4147	99 h. 30 — ..	1,4213
44 h. 30 — ..	1,4160	115 h. 30 — ..	1,4235
72 h. » — ..	1,4182	144 h. 30 — ..	1,4276
75 h. 30 — ..	1,4184	163 h. 30 — ..	1,4308
		427 h. 30 — ..	1,4454

3. *BUTYLIDÈNE-PROPYLAMINE* (14°5) (Courbe 3, Fig. 5).

30 min. après dist..	1,4200	89 h. 30 après dist..	1,4284
19 h. 30 — ..	1,4209	121 h. 30 — ..	1,4336
48 h. 30 — ..	1,4225	161 h. 30 — ..	1,4382

4. *ISOBUTYLIDÈNE-PROPYLAMINE* (13°5) (Courbe 4, Fig. 5).

30 min. après dist..	1,4158	115 h. » après dist..	1,4166
47 h. 30 — ..	1,4160		

5. *HEPTYLIDÈNE-PROPYLAMINE* (14°5) (Courbe 5, Fig. 5).

30 min. après dist..	1,4355	195 h. 30 après dist..	1,4534
18 h. 30 — ..	1,4363	219 h. 30 — ..	1,4548
49 h. 30 — ..	1,4392	260 h. 30 — ..	1,4555
74 h. 30 — ..	1,4432	289 h. 30 — ..	1,4568
114 h. 30 — ..	1,4489	336 h. » — ..	1,4581

L'altération diminue ici aussi quand le poids moléculaire s'accroît. Pour le dérivé iso- elle est négligeable.

V) Imines dérivées de l'aldéhyde propionique

1. *PROPYLIDÈNE - MÉTHYLAMINE* (Courbe 1, Fig. 6). Voir page 110.

2. *PROPYLIDÈNE - ÉTHYLAMINE* (Courbe 2, Fig. 6). Voir page 113.

3. *PROPYLIDÈNE - PROPYLAMINE* (Courbe 3, Fig. 6). Voir ci-dessus.

4. *PROPYLIDÈNE-BUTYLAMINE-2* (22°5) (Courbe 4, Fig. 6).

30 min. après dist..	1,4098	150 h. 30 après dist..	1,4160
29 h. 30 — ..	1,4103	174 h. 30 — ..	1,4170
79 h. » — ..	1,4128	406 h. 30 — ..	1,4205
103 h. » — ..	1,4141	526 h. 30 — ..	1,4221
126 h. 30 — ..	1,4152		

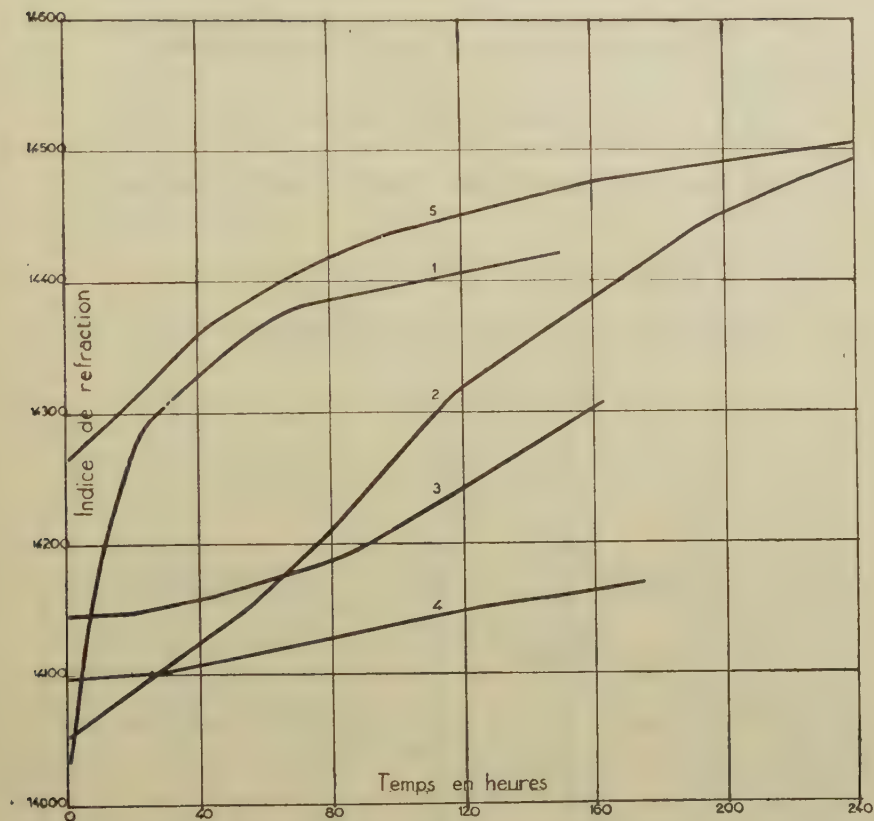


FIG. 6

5. *PROPYLIDÈNE-ISOAMYLAMINE* (14°5) (Courbe 5, Fig. 6).

45 min. après dist..	1,4265	242 h. 45 après dist..	1,4506
18 h. 15 — ..	1,4305	264 h. 45 — ..	1,4515
42 h. 45 — ..	1,4365	307 h. 45 — ..	1,4527
65 h. 45 — ..	1,4400	336 h. 45 — ..	1,4536
96 h. 45 — ..	1,4435	383 h. 45 — ..	1,4556
161 h. 45 — ..	1,4477		

Les dérivés iso- s'altèrent peu ; cependant la propylidène-isoamylamine semble se modifier davantage.

VI) Imines dérivées de l'aldéhyde butyrique

1. *BUTYLIDÈNE - MÉTHYLAMINE* (Courbe 1, Fig. 7). Voir page 110.
2. *BUTYLIDÈNE - ÉTHYLAMINE* (Courbe 2, Fig. 7). Voir page 106.
3. *BUTYLIDÈNE - PROPYLAMINE* (Courbe 3, Fig. 7). Voir page 116.

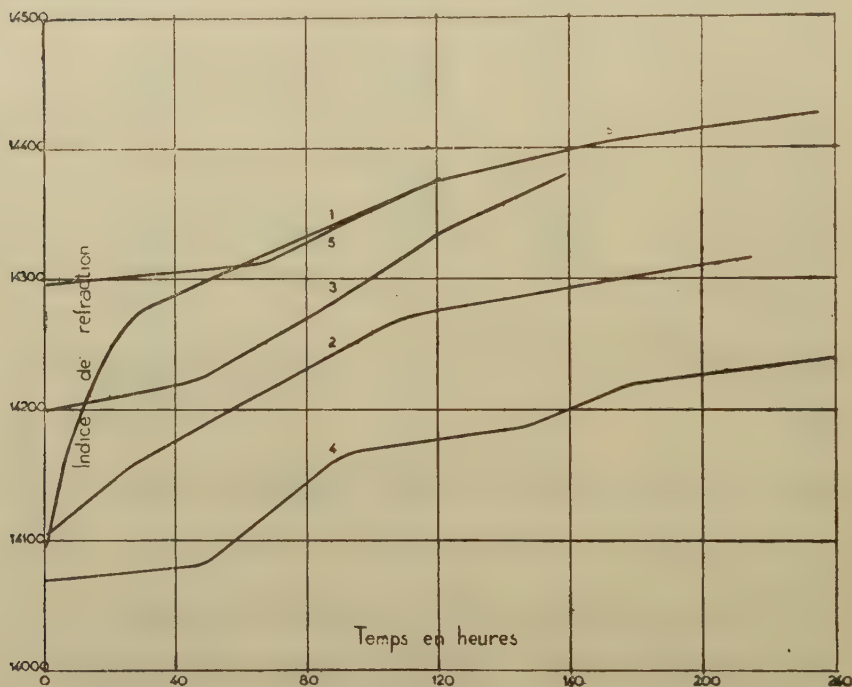


FIG. 7

4. *BUTYLIDÈNE-ISOPROPYLAMINE* (22°) (Courbe 4, Fig. 7).

30 min. après dist..	1,4070	148 h. » après dist..	1,4189
48 h. 30 — ..	1,4082	179 h. » — ..	1,4220
94 h. » — ..	1,4168	253 h. » — ..	1,4244

5. BUTYLIDÈNE-ISOAMYLAMINE (15°) (Courbe 5, Fig. 7).

30 min. après dist..	1,4297	119 h. 30 après dist..	1,4375
47 h. 30 — ..	1,4308	169 h. 30 — ..	1,4404
67 h. » — ..	1,4312	235 h. 30 — ..	1,4426

Les résultats obtenus ci-dessus sont comparables aux précédents.

VII) Imines dérivées de l'aldéhyde isobutyrique

1. ISOBUTYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE (Courbe 1, Fig. 8). Voir page 107.
2. ISOBUTYLIDÈNE-ÉTHYLAMINE (Courbe 2, Fig. 8). Voir page 113.
3. ISOBUTYLIDÈNE-PROPYLAMINE (Courbe 3, Fig. 8). Voir page 116.
4. ISOBUTYLIDÈNE-ISOPROPYLAMINE (Courbe 4, Fig. 8). Voir page 107.

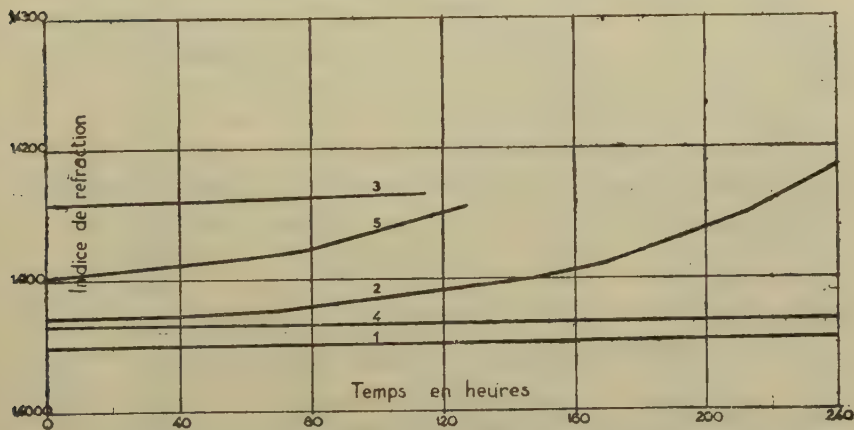


FIG. 8

5. *ISOBUTYLIDÈNE-BUTYLAMINE-2* (21°) (Courbe 5, Fig. 8).

30 min. après dist..	1,4102	127 h. 30 après dist..	1,4156
56 h. 30 — ..	1,4116	383 h. » — ..	1,4248
80 h. 30 — ..	1,4124	505 h. » — ..	1,4253
103 h. 30 — ..	1,4140		

Ces dérivés de l'aldéhyde isobutyrique ne semblent pas subir de modification importante.

VIII) Imines dérivées de l'allylamine

1. *ETHYLIDÈNE-ALLYLAMINE* (14°) (Courbe 1, Fig. 9).

30 min. après dist..	1,4486	95 h. 30 après dist..	1,4546
3 h. 45 — ..	1,4489	146 h. 30 — ..	1,4573
20 h. » — ..	1,4501	235 h. 30 — ..	1,4627
50 h. 30 — ..	1,4514	403 h. » — ..	1,4682
74 h. » — ..	1,4530		

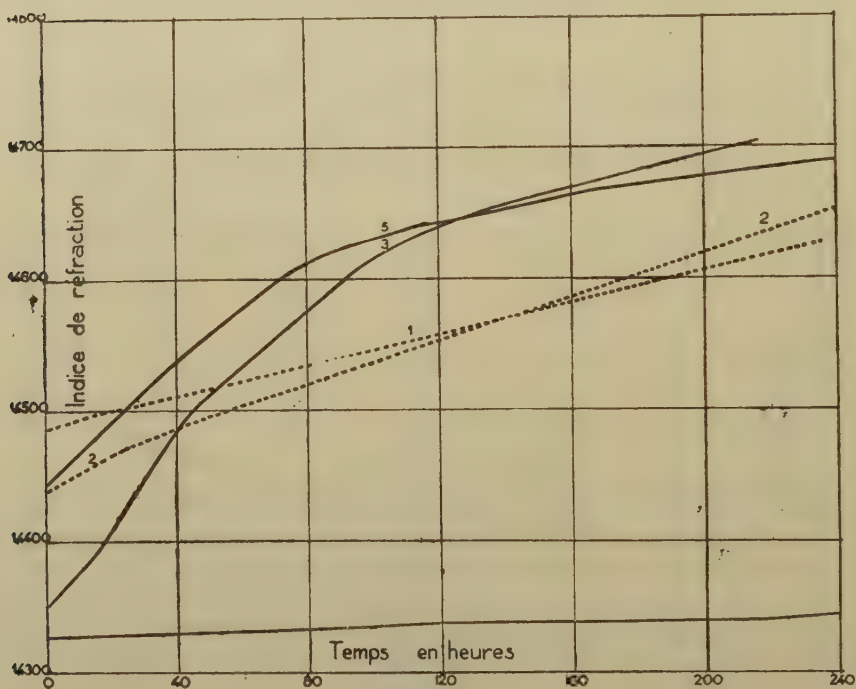


FIG. 9

2. *PROPYLIDÈNE-ALLYLAMINE* (13°) (Courbe 2, Fig. 9).

30 min. après dist..	1,4438	431 h. » après dist..	1,4824
25 h. » — ..	1,4472		

3. *BUTYLIDÈNE-ALLYLAMINE* (17°5) (Courbe 3, Fig. 9).

30 min. après dist..	1,4352	95 h. » après dist..	1,4608
16 h. 30 — ..	1,4395	120 h. 30 — ..	1,4640
45 h. » — ..	1,4506	216 h. 30 — ..	1,4704

4. *ISOBUTYLIDÈNE-ALLYLAMINE* (14°) (Courbe 4, Fig. 9).

30 min. après dist..	1,4327	185 h. 30 après dist..	1,4338
18 h. 30 — ..	1,4328	217 h. 30 — ..	1,4340
48 h. 30 — ..	1,4330	257 h. 30 — ..	1,4350
95 h. 30 — ..	1,4334	354 h. 30 — ..	1,4359
115 h. 30 — ..	1,4338	618 h. 30 — ..	1,4367

5. *HEPTYLIDÈNE-ALLYLAMINE* (22°5) (Courbe 5, Fig. 9).

30 min. après dist..	1,4444	166 h. 30 après dist..	1,4667
40 h. » — ..	1,4537	192 h. » — ..	1,4675
72 h. 30 — ..	1,4600	240 h. 30 — ..	1,4689
88 h. » — ..	1,4620	287 h. 30 — ..	1,4704
120 h. 30 — ..	1,4642	786 h. 30 — ..	1,4762

On remarque encore comme précédemment que l'isobutylidène-allylamine est beaucoup plus stable que les dérivés à chaîne non ramifiée.

L'éthylidène-allylamine et la propylidène-allylamine sont des composés qui n'ont pu être obtenus à l'état de pureté et si l'allure de la transformation semble moins rapide que pour la butylidène-allylamine, il n'y a là qu'une apparence, le produit étant déjà très altéré quand on fait la première mesure d'indice.

IX) Imines dérivées de l'aldéhyde crotonique

1. *CROTONYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE* (12°5) (Courbe 1, Fig. 10).

30 min. après dist..	1,4855	118 h. 30 après dist..	>1,5500
----------------------	--------	------------------------	---------

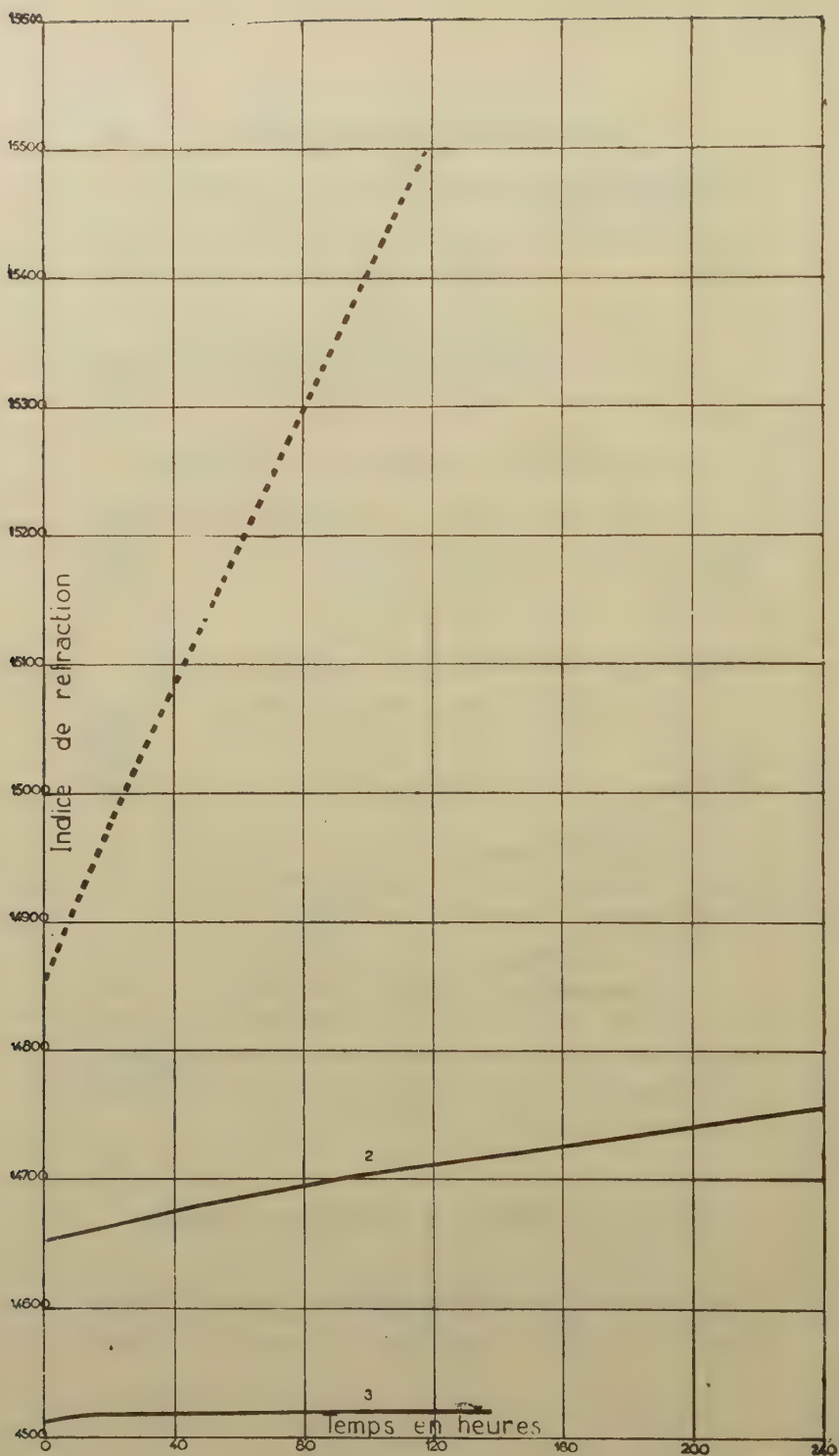


FIG. 10

2. CROTONYLIDÈNE-PROPYLAMINE (12°) (Courbe 2, Fig. 10).

30 min. après dist..	1,4653	263 h. 30 après dist..	1,4765
41 h. 30 — ..	1,4677	767 h. » — ..	1,4836
97 h. » — ..	1,4703		

3. CROTONYLIDÈNE-ISOPROPYLAMINE (20°5) (Courbe 3, Fig. 10).

30 min. après dist..	1,4512	64 h. » après dist..	1,4518
2 h. 30 — ..	1,4514	138 h. » — ..	1,4521
16 h. » — ..	1,4517		

Les imines dérivées de l'aldéhyde crotonique présentent les mêmes particularités de stabilité que les précédentes, à savoir que le dérivé à chaîne latérale est beaucoup plus stable que ceux à chaîne non ramifiée.

X) Imines dérivées de la cyclohexylamine

1. ÉTHYLIDÈNE-CYCLOHEXYLAMINE (15°) (Courbe 1, Fig. 11).

30 min. après dist..	1,4647	127 h. 30 après dist..	1,4671
24 h. 30 — ..	1,4648	167 h. 30 — ..	1,4683
54 h. 30 — ..	1,4654	264 h. » — ..	1,4706
95 h. 30 — ..	1,4665		

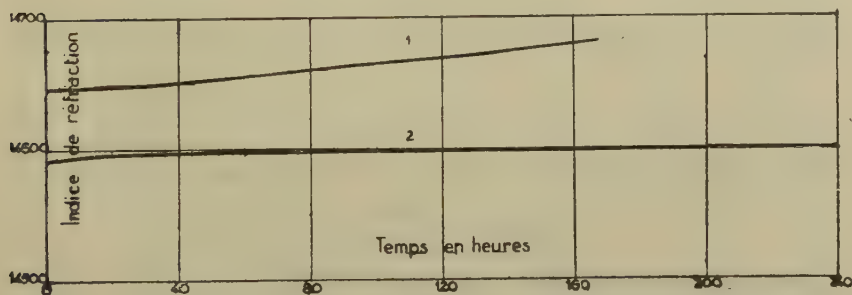


FIG. 11

2. *ISOBUTYLIDÈNE - CYCLOHEXYLAMINE* (14°) (Courbe 2, Fig. 11).

30 min. après dist.	1,4592	502 h. 30 après dist.	1,4599
17 h. 30 —	1,4597	672 h. » —	1,4599
216 h. 30 —	1,4599	1.175 h. » —	1,4601

Ces dérivés sont très stables et ne semblent pas subir de modifications apparentes.

XI) Imines dérivées de la benzylamine

1. *ETHYLIDÈNE-BENZYLAMINE* (15°) (Courbe 1, Fig. 12).

30 min. après dist..	1,5357	119 h. 30 après dist..	1,5635
16 h. 30 — ..	1,5540	137 h. 30 — ..	> 1,5650

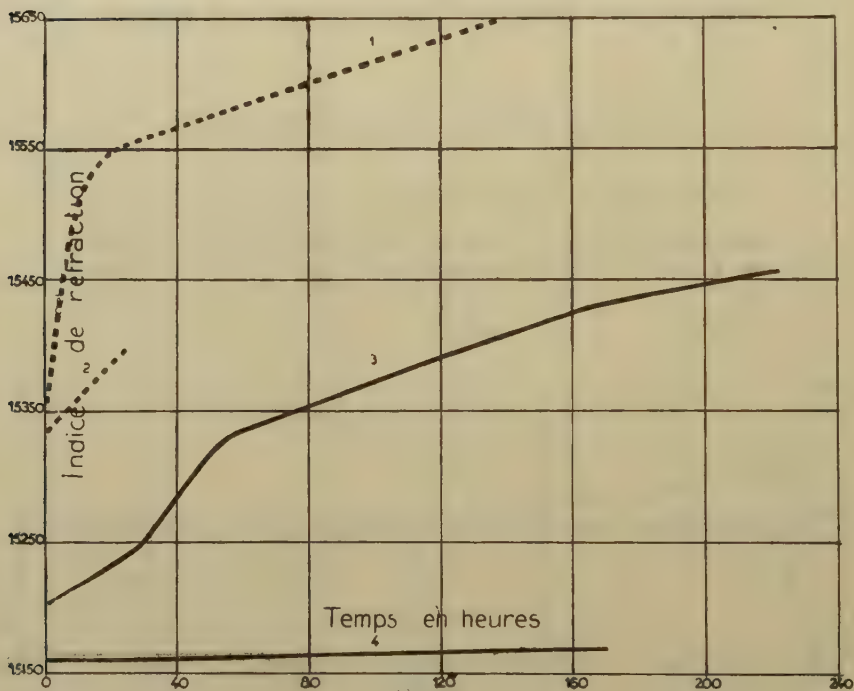


FIG. 12

2. *PROPYLIDÈNE-BENZYLAMINE* (13°5) (Courbe 2, Fig. 12).

30 min. après dist.. 1,5334 25 h. » après dist.. 1,5397

3. *BUTYLIDÈNE-BENZYLAMINE* (17°) (Courbe 3, Fig. 12).

30 min. après dist..	1,5202	170 h. 30 après dist..	1,5432
7 h. 30 — ..	1,5213	222 h. 30 — ..	1,5456
30 h. 30 — ..	1,5250	391 h. 30 — ..	1,5491
54 h. 30 — ..	1,5328		

4. *ISOBUTYLIDÈNE-BENZYLAMINE* (14°) (Courbe 4, Fig. 12).

30 min. après dist.	1,5160	574 h. 30 après dist.	1,5209
23 h. » —	1,5160	1.079 h. » —	1,5222
170 h. 30 —	1,5170	1.248 h. » —	1,5232
521 h. 30 —	1,5205	1.750 h. » —	1,5248

L'éthylidène-benzylamine et la propylidène-benzylamine n'ont qu'une faible stabilité. La butylidène-benzylamine est déjà beaucoup plus stable. Quant à l'isobutylidène-benzylamine, elle ne subit pas de modifications importantes.

En résumé, l'étude des variations des indices de réfraction des différentes imines étudiées nous montre que :

1°) Dans une même série d'imines l'altération diminue quand le poids moléculaire augmente.

2°) Cette altération diminue également quand il y a ramification des chaînes carbonées. Une stabilité plus grande est obtenue si la chaîne carbonée présente une ramification sur le carbone 2 par rapport à la double liaison —C=N— (dérivés de l'aldéhyde isobutyrique et de l'aldéhyde méthylnonylacétique). On constate au contraire une stabilité moindre si, comme dans les dérivés de l'isoamylamine, la chaîne latérale est plus éloignée de l'atome d'azote.

3°) La présence d'une double liaison C=C en plus de la double liaison C=N favorise l'instabilité des

imines au moins d'une façon marquée pour les premiers termes. Ce que nous constatons pour les dérivés de l'allylamine et de l'aldéhyde crotonique. Mais s'il existe en outre une chaîne ramifiée (isobutylidène-allylamine ou crotonylidène-isopropylamine), l'imine envisagée devient beaucoup plus stable. La présence des doubles liaisons éthyléniques dans la molécule peut rendre le produit tellement instable, comme il arrive pour la crotonylidène-allylamine, qu'il devient impossible d'isoler l'imine cherchée à l'état de pureté.

4°) L'anneau cyclohexyle au contraire agit comme les chaînes ramifiées et augmente la stabilité.

5°) La présence d'un noyau benzénique diminue la stabilité de la molécule, ce que montre l'étude des dérivés de la benzylamine.

CHAPITRE IV

VALEURS COMPAREES
DES POINTS D'EBULLITION
ET DES DENSITES DES ALDIMINES

REFRACTIONS MOLECULAIRES

EXALTATION DUE A LA DOUBLE LIAISON $C=N$

L'étude des différentes aldimines signalées précédemment nous a permis, d'une part, de comparer entre eux les points d'ébullition et les densités prises à la température de 0° , d'autre part, connaissant l'indice de réfraction et la densité à t° , de calculer les réfractions moléculaires de ces composés et d'en déduire la valeur de l'exaltation produite par la double liaison $C=N$ pour chaque cas envisagé.

A) Comparaison des points d'ébullition
et des densités à 0°

Les chiffres relatifs aux points d'ébullition et aux densités à 0° des aldimines ont été classés par poids moléculaires croissants, de façon à faire ressortir ces valeurs pour les différents isomères. Les chiffres sont réunis dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Formule	Aldimines	Eb.	Pression	D ₄ ⁰
I. Aldimines saturées				
C ₃ H ₇ N...	Ethylidène-méthylamine. . . .	27°5-28°	754 ^m / _m	0,7691
C ₄ H ₉ N...	Ethylidène-éthylamine. . . .	48°	774 ^m / _m	0,7395
	Propylidène-méthylamine . . .	52°5	758 ^m / _m	0,7647
C ₅ H ₁₁ N...	Ethylidène-propylamine. . . .	74°-75°	760 ^m / _m	0,7649
	Ethylidène-isopropylamine . .	58°-59°	754 ^m / _m	0,7375
	Propylidène-éthylamine	73°5	764 ^m / _m	0,7550
	Butylidène-méthylamine. . . .	81°	764 ^m / _m	0,7629
	Isobutylidène-méthylamine . .	69°5	752 ^m / _m	0,7513
C ₆ H ₁₃ N...	Ethylidène-butylamine	102°	747 ^m / _m	0,7712
	Propylidène-propylamine. . . .	101°	760 ^m / _m	0,7650
	Butylidène-éthylamine. . . .	102°	763 ^m / _m	0,7633
	Isobutylidène-éthylamine . . .	90°	767 ^m / _m	0,7534
C ₇ H ₁₅ N...	Propylidène-butylamine-2. . . .	111°	770 ^m / _m	0,7622
	Butylidène-propylamine. . . .	125°	759 ^m / _m	0,7728
	Isobutylidène-propylamine . .	115°5	770 ^m / _m	0,7641
	Butylidène-isopropylamine . .	112°	770 ^m / _m	0,7569
	Isobutylidène-isopropylamine .	100°	760 ^m / _m	0,7466
C ₈ H ₁₇ N...	Propylidène-isoamylamine. . .	143°5	769 ^m / _m	0,7841
	Isobutylidène-butylamine-2 . .	124°-125°	772 ^m / _m	0,7602
	Heptylidène-méthylamine. . . .	160°	772 ^m / _m	0,7938
C ₉ H ₁₉ N...	Butylidène-isoamylamine . . .	166°5	772 ^m / _m	0,7867
	Heptylidène-éthylamine. . . .	175°-175°5	770 ^m / _m	0,7891
C ₁₀ H ₂₁ N...	Heptylidène-propylamine . . .	195°	774 ^m / _m	0,7945
	Octylidène-éthylamine. . . .	89°	21 ^m / _m	0,7977
	Nonylidène-méthylamine . . .	94°	22 ^m / _m	0,8080
C ₁₁ H ₂₃ N...	Décylidène-méthylamine. . . .	103°	14 ^m / _m	0,8116
C ₁₃ H ₂₇ N...	Méthylnonyléthylidène-méthylamine.	122°	14 ^m / _m	0,8145
II. Aldimines éthyléniques				
C ₃ H ₅ N...	Ethylidène-allylamine. . . .	72°-74°	772 ^m / _m	0,8394
	Crotonylidène-méthylamine . .	114°-115°	n	0,8968
C ₆ H ₁₁ N...	Propylidène-allylamine. . . .	102°-104°	772 ^m / _m	0,8181
C ₇ H ₁₃ N...	Butylidène-allylamine. . . .	128°-128°5	773 ^m / _m	0,7968
	Isobutylidène-allylamine. . . .	117°	767 ^m / _m	0,7880
	Crotonylidène-propylamine . .	137°-138°	n	0,8007
	Crotonylidène-isopropylamine	128°5	775 ^m / _m	0,7837
C ₁₀ H ₁₉ N...	Heptylidène-allylamine. . . .	85°5-86°	20 ^m / _m	0,8144

Formule	Aldimines	Eb.	Pression	D ₄ ⁰
III. Aldimine biéthylénique				
C ₇ H ₁₁ N...	Crotonylidène-allylamine . . .	Vers 140°	n	0,8533

IV. Aldimines dérivées de la Cyclohexylamine

C ₈ H ₁₅ N...	Ethylidène-cyclohexylamine ..	54°	18 ^m / _m	0,8716
C ₁₀ H ₁₉ N...	Isobutylidène-cyclohexylamine	82°	26 ^m / _m	0,8516

V. Aldimines dérivées de la Benzylamine

C ₉ H ₁₁ N...	Ethylidène-benzylamine. . . .	94°	21 ^m / _m	0,9790
C ₁₀ H ₁₃ N...	Propylidène-benzylamine. . . .	101°	16 ^m / _m	0,9616
C ₁₁ H ₁₅ N... {	Butylidène-benzylamine. . . .	115°	15 ^m / _m	0,9382
	Isobutylidène-benzylamine . .	105°	15 ^m / _m	0,9288

Cet ensemble de données permet de formuler les conclusions suivantes :

a) Points d'ébullition.

1°) Pour les aldimines dérivées d'aldéhydes et d'alcylamines saturés, les points d'ébullition augmentent de 25° environ d'un terme à l'homologue supérieur.

2°) Les isomères à chaîne linéaire ont sensiblement le même point d'ébullition. Cette remarque est valable pour les isomères ayant le même nombre de ramifications.

3°) Dans le cas des aldimines dérivées de la méthylamine le point d'ébullition observé est légèrement supérieur à celui trouvé pour les autres aldimines à même condensation en carbone et même chaîne carbonée.

4°) Pour les aldimines ayant une seule ramification le point d'ébullition est inférieur de 12° environ à celui trouvé pour l'isomère non ramifié. S'il y a deux ramifications l'abaissement est de 25° environ.

5°) Les aldimines dérivées de l'allylamine ont un point d'ébullition supérieur de quelques degrés à celui des aldimines ayant la même chaîne carbonée saturée. Une ramification de la chaîne provoque un abaissement de 12° environ.

6°) Le point d'ébullition des aldimines dérivées de l'aldéhyde crotonique est plus élevé que celui des aldimines obtenues à partir de l'aldéhyde butyrique, ce qui peut s'expliquer par la différence des points d'ébullition des aldéhydes générateurs.

7°) Le point d'ébullition des aldimines formées à partir de la cyclohexylamine et de la benzylamine croît également avec l'augmentation du poids moléculaire. Celui des aldimines à chaîne ramifiée est abaissé de 10° environ.

b) Densités.

Toutes les aldimines étudiées ont une densité inférieure à l'unité. Les valeurs obtenues pour celles qui n'ont pas pu être préparées à l'état de pureté sont représentées par des chiffres en italique.

I. — Pour les aldimines dérivant d'aldéhydes et d'alcoylamines saturés :

1°) La densité croît quand le poids moléculaire lui-même augmente.

2°) Les densités des isomères, ne différant entre eux que par la place de la double liaison $C=N$ dans la

chaîne carbonée, sont voisines. Celles des isomères à chaîne ramifiée sont plus faibles.

3°) Les densités des aldimines dérivées de la méthylamine sont d'une façon générale plus élevées que celles des isomères, à même chaîne carbonée, dérivés des autres amines.

II. — Pour les produits qui s'avèrent assez purs, on peut, chez les aldimines à liaison éthylénique, établir que :

1°) La densité croît quand le poids moléculaire s'élève.

2°) Elle est plus faible pour les aldimines à chaîne ramifiée.

3°) Elle est plus élevée que pour l'aldimine saturée à même chaîne carbonée.

L'éthylidène-allylamine, la propylidène-allylamine, la crotonylidène-méthylamine et la crotonylidène-allylamine n'ayant pas été obtenues à l'état de pureté, il n'y a pas lieu de tenir compte des chiffres trouvés pour les densités de ces composés.

III. — Chez les aldimines dérivées de la cyclohexylamine et de la benzylamine :

1°) La densité diminue à mesure que le poids moléculaire augmente, contrairement à ce qui se passe pour les aldimines purement acycliques.

2°) La densité de ces composés est plus faible pour l'aldimine à chaîne ramifiée que pour son isomère à chaîne linéaire.

Il n'y a pas lieu de tenir compte du chiffre obtenu pour l'éthylidène-benzylamine, déjà très altérée au moment de la mesure.

B) Réfractions moléculaires

Exaltation produite par la double liaison C=N

La réfraction moléculaire des aldimines étudiées a été calculée, en appliquant pour n_D^t et D_4^t la formule de Lorenz-Lorentz :

$$RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d}$$

Pour déduire l'exaltation produite par la double liaison C=N, les calculs de la réfraction moléculaire théorique ont été faits en prenant C=2,418 ; H=1,1 et N=2,84 (valeur de N dans les amines tertiaires).

L'altération rapide de certaines aldimines n'a pas permis de les préparer à l'état de pureté ; nous avons cependant déterminé la densité et l'indice de réfraction, et calculé la réfraction moléculaire dans le seul but de montrer que cette dernière valeur peut se trouver modifiée dans le sens d'une diminution pour ces produits instables. Ces valeurs indiquées par des chiffres en italique ne sont pas à retenir.

Le tableau suivant résume les résultats trouvés.

TABLEAU II

Formule	t	D _d ^t	n _D ^t	Rm trou- vée	Rm calculée sans la double liaison	Exal- tation —N=O<
<i>Aldimines dérivées des Aldéhydes saturés et des Amines saturées acycliques</i>						
CH ₃ —CH=N—CH ₃	13°5	0,7516	1,4010	18,45	17,794	0,656
CH ₃ —CH=N—CH ₂ —CH ₃	13°	0,7259	1,3953	23,50	22,412	1,088
CH ₃ —CH=N—(CH ₂) ₂ —CH ₃	14°	0,7500	1,4083	28,02	27,03	0,99
CH ₃ —CH=N—CH(CH ₃) ₂	14°	0,7232	1,3963	28,30	27,03	1,27
CH ₃ —CH=N—(CH ₂) ₃ —CH ₃	14°	0,7379	1,4162	32,84	31,648	1,192
CH ₃ —CH ₂ —CH=N—CH ₃	12°5	0,7452	1,4033	23,30	22,412	0,888
CH ₃ —CH ₂ —CH=N—CH ₂ —CH ₃	14°	0,7418	1,4053	28,14	27,03	1,11
CH ₃ —CH ₂ —CH=N—(CH ₂) ₂ —CH ₃	14°	0,7323	1,4146	32,98	31,648	1,332
CH ₃ —CH ₂ —CH=N—CH—CH ₂ —CH ₃	22°5	0,7417	1,4098	37,79	36,266	1,524
CH ₃ —CH ₂ —CH=N—(CH ₂) ₂ —CH(CH ₃) ₂	14°5	0,7718	1,4265	42,27	40,884	1,386
CH ₃ —(CH ₂) ₂ —CH=N—CH ₃	13°	0,7499	1,4095	28,10	27,03	1,07
CH ₃ —(CH ₂) ₂ —CH=N—CH ₂ —CH ₃	20°5	0,7457	1,4105	32,98	31,648	1,332
CH ₃ —(CH ₂) ₂ —CH=N—(CH ₂) ₂ —CH ₃	14°5	0,7601	1,4200	37,68	36,266	1,414
CH ₃ —(CH ₂) ₂ —CH=N—CH(CH ₃) ₂	22°	0,7378	1,4070	37,76	36,266	1,494
CH ₃ —(CH ₂) ₂ —CH=N—(CH ₂) ₂ —CH(CH ₃) ₂	15°	0,7743	1,4297	47,09	45,502	1,588
(CH ₃) ₂ CH—CH=N—CH ₃	12°5	0,7388	1,4041	28,19	27,03	1,16
(CH ₃) ₂ CH—CH=N—CH ₂ —CH ₃	15°	0,7395	1,4072	33,02	31,648	1,372
(CH ₃) ₂ CH—CH=N—(CH ₂) ₂ —CH ₃	13°5	0,7318	1,4158	37,76	36,266	1,494
(CH ₃) ₂ CH—CH=N—CH(CH ₃) ₂	13°5	0,7341	1,4064	37,90	36,266	1,634

Formule	t	D ₄ ^t	n _D ^t	Rm trou- vée	Rm calculée sans la double liaison	Exal- tation -N=C<
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	21°	0,7416	1,4102	42,51	40,884	1,626
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	14°	0,7811	1,4324	42,27	40,884	1,386
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	14°	0,7781	1,4316	47,04	45,502	1,538
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	14°5	0,7833	1,4355	51,77	50,12	1,65
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	21°	0,7818	1,4317	51,46	50,12	1,34
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$	15°5	0,7955	1,4397	51,40	50,12	1,28
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$	17°5	0,7978	1,4412	56,05	54,738	1,312
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	17°5	0,8018	1,4448	65,47	63,974	1,496
<i>Aldimines dérivées d'Aldéhydes saturés et d'Amines éthyliques</i>						
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	14°	0,8190	1,4486	27,20	26,563	0,637
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	13°	0,8072	1,4438	32,19	31,181	1,009
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	17°5	0,7813	1,4352	37,14	35,799	1,341
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	14°	0,7756	1,4327	37,22	35,799	1,421
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	22°5	0,7961	1,4444	51,17	49,653	1,517
<i>Aldimines dérivées de l'Aldéhyde crotonique</i>						
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$	12°5	0,8844	1,4855	26,96	26,563	0,397
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	12°	0,7895	1,4653	38,95	35,799	3,151
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	20°5	0,7666	1,4512	39,06	35,799	3,261

Formule	t	D ₄	n _D	Rm trou- vée	Rm calculée sans la double liaison	Exal- tation --N=C<
<i>Aldimines dérivées de l'Aldéhyde crotonique et de l'Allylamine</i>						
$\text{CH}_3\text{---CH=CH---CH=N---CH}_2\text{---CH=CH}_2$	15°	0,8364	1,4850	37,40	35,332	2,068
<i>Aldimines dérivées d'Aldéhydes saturés et de la Cyclohexylamine</i>						
$\text{CH}_3\text{---CH=N---C}_6\text{H}_{11}$	15°	0,8583	1,4647	40,30	38,684	1,616
$(\text{CH}_3)_2\text{CH---CH=N---C}_6\text{H}_{11}$	14°	0,8400	1,4592	49,89	47,92	1,97
<i>Aldimines dérivées des Aldéhydes saturés et de la Benzylamine</i>						
$\text{CH}_3\text{---CH=N---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$	15°	0,9629	1,5357	43,10	41,901	1,199
$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH=N---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$	13°5	0,9486	1,5334	48,19	46,519	1,671
$\text{CH}_3\text{---(CH}_2)_2\text{---CH=N---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$	17°	0,9258	1,5202	52,95	51,137	1,813
$(\text{CH}_3)_2\text{CH---CH=N---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$	14°	0,9174	1,5160	53,08	51,137	1,943

TABLEAU III

Formule	t	D ₄ ^t	n _D ^t	Rm trou- vée	Rm calculée sans la double liaison	Exal- tation -N=C<
<i>Aldimines dérivées d'Aldéhydes et d'Amines acycliques</i>						
$\text{CH}_3\text{—CH=N—CH—CH}(\text{CH}_3)_2$ (25)	22°	0,7512	1,41645	33,16	31,648	1,512
(1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=N—CH}_3$ (21)	19°	0,732	1,3955	23,31	22,412	0,898
(1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_3$ (21)	18°5	0,731	1,399	28,17	27,03	1,14
(1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ (24)	17°5	0,7604	1,41269	32,49	31,648	0,842
Idem (26)	»	»	»	»	»	0,835
(1) $\text{CH—CH—CH}_2\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_3$ (21)	19°	0,747	1,4075	32,71	31,648	1,062
(1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ (21)	19°	0,761	1,4150	37,24	36,266	0,974
(1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ (42)	20°	0,764	1,4211	42,23	40,884	1,346
(1) $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_3$ (25)	20°	0,7399	1,40496	32,84	31,648	1,192
(1) $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH=N—CH}_2\text{—CH}_3$ (27)	»	»	»	»	»	1,16
(1) $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH=N—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ (25)	21°5	0,7491	1,41257	42,30	40,884	1,416
Idem (25)	21°5	0,7519	1,41346	42,23	40,884	1,346
$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH=N—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ (27)	»	»	»	»	»	1,18
$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ (24)	18°9	0,7724	1,42576	51,48	50,12	1,36
(1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ (21)	19°	0,783	1,430	51,22	50,12	1,10
<i>Imines dérivées d'Amines ou d'Aldéhydes non saturés</i>						
(1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ (21)	19°	0,826	1,439	30,93	31,181	-0,251
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—C—CH=N—C}_4\text{H}_9$ (42)	20°	0,847	1,4745	60,21	58,889	1,321
$\text{CH—C}_3\text{H}_7$						
<i>Imines dérivées de la Cyclohexylamine</i>						
(1) $\text{CH}_3\text{—CH=N—C}_6\text{H}_{11}$ (21)	18°	0,855	1,459	40,03	38,684	1,346
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=N—C}_6\text{H}_{11}$ (21)	18°	0,846	1,4572	49,35	47,92	1,43

(1) La valeur de l'exaltation pour ces aldimines a été également déterminée par nous.

Dans une telle série de mesures, il ne peut pas être question de moyenne pour la valeur de l'exaltation produite par la double liaison —C=N— . Une comparaison ne peut être retenue qu'au cas où les produits examinés ont la même condensation et la même disposition des atomes de carbone.

Nous avons réuni dans le tableau III les valeurs de l'exaltation calculées à partir des réfractions moléculaires de certaines aldimines obtenues par différents auteurs, ce qui permet de faire une comparaison avec nos résultats.

Ajoutons que AUWERS et OTTENS (43) avaient donné une valeur moyenne de l'incrément >C=N—=1,26 sans indiquer les corps dont ils tiraient ce chiffre.

La comparaison des chiffres obtenus par les différents auteurs et de ceux obtenus par nous montrent qu'il existe certaines différences qui semblent provenir des particularités suivantes :

1° D'une façon générale l'exaltation due à la double liaison C=N s'accroît quand augmente le poids moléculaire de l'imine.

2° Pour les aldimines dérivées de la méthylamine l'exaltation trouvée est plus faible, ce qui accompagne d'ailleurs une facilité plus grande d'altération de ces produits.

3° Pour une aldimine à chaîne ramifiée, l'exaltation est plus grande que pour une aldimine non ramifiée isomère. Chez les imines les moins stables, la densité croît en même temps que l'indice de réfraction. Mais les variations respectives de ces deux constantes sont telles que la réfraction moléculaire diminue.

Pour obtenir une réfraction moléculaire aussi exacte que possible et pour pouvoir en déduire la valeur de l'exaltation apportée par la double liaison $C=N$, il est extrêmement important de déterminer les constantes physiques aussitôt après l'isolement du produit étudié. Quand il s'agit d'imines facilement altérables, les valeurs de la réfraction moléculaire et par suite de l'incrément ne sont plus qu'approchées. Or, aucun des auteurs cités n'a signalé combien de temps après l'obtention des produits il avait mesuré les constantes physiques.

Les aldimines à chaîne ramifiée étant d'une façon générale plus stables que celles à chaîne linéaire, les constantes physiques varient peu, ce qui permet de déterminer ces dernières quelques heures après la préparation.

4° Les aldimines dérivées de l'allylamine permettent de faire les mêmes remarques. Il n'y a pas lieu de tenir compte des résultats obtenus pour l'éthylidène-allylamine et la propylidène-allylamine qui ne peuvent être obtenues pures et subissent une transformation rapide.

5° Les aldimines issues de l'action de l'aldéhyde crotonique sur les amines saturées présentent une exaltation supérieure à celle qu'on pourrait prévoir, ce qui pourrait être dû à la présence dans leur molécule de doubles liaisons conjuguées.

Les résultats obtenus pour la crotonylidène-méthylamine et la crotonylidène-allylamine ne peuvent être retenus en raison de l'instabilité marquée de ces composés et de l'impossibilité de les obtenir purs.

6° Les aldimines issues de la cyclohexylamine et de la benzylamine présentent une exaltation supérieure à celle observée pour les imines purement acycliques. Les résultats obtenus pour l'éthylidène-benzylamine ne semblent pas non plus devoir être retenus étant donné la faible stabilité de ce produit.

TROISIÈME PARTIE

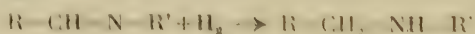
Sur quelques Propriétés chimiques des Aldimines

Les aldimines doivent à la présence de la double liaison $C=N$ dans leur molécule de posséder à un degré marqué le caractère d'insaturation que l'on trouve déjà chez les aldéhydes dont elles dérivent. Ce pouvoir d'addition se manifeste d'une façon particulièrement nette vis-à-vis de l'hydrogène, des composés organométalliques mixtes du magnésium, ainsi que de l'acide cyanhydrique ; nous allons examiner dans ce qui suit l'action de ces réactifs sur quelques-unes des aldimines dont nous venons d'exposer le mode de préparation et les propriétés essentielles.

CHAPITRE I

HYDROGENATION DES ALDIMINES

La fixation d'hydrogène sur la double liaison d'une aldimine $R-CH=N-R'$ comporte l'addition de deux atomes de cet élément à la double liaison $C=N$ et se traduit par une équation simple qui rappelle celle par laquelle on représente la transformation d'un aldéhyde en alcool primaire :



Le produit qu'elle fournit est une amine secondaire. Cette réaction est facile à mettre en œuvre et peut être avantageuse ; aussi, étant donné que, comme nous avons contribué à le montrer, l'on peut obtenir d'une façon relativement simple, les aldimines les plus diverses, leur transformation par voie d'hydrogénation constitue un chemin tout à fait sûr pour arriver aux amines secondaires.

Les modes de travail utilisables à cette fin peuvent mettre en œuvre soit des réactifs réducteurs producteurs d'hydrogène dit *naissant*, soit l'hydrogène libre activé par l'un des divers catalyseurs actuellement connus ; nous avons recouru, pour le but que nous nous proposons, à l'une et l'autre manière de faire.

A) Emploi des réactifs chimiques

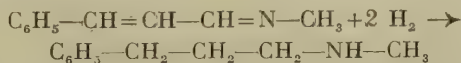
Il semble que l'on doive à L. HENRY (12) la première tentative de saturer d'hydrogène la liaison $C=N$ d'une aldimine aliphatique ; ses premiers essais por-

tèrent sur quelques-uns de ces composés qu'il soumettait à l'action soit de l'amalgame de sodium, soit de l'amalgame d'aluminium en présence d'alcool.

A la suite, d'assez nombreux expérimentateurs arrivaient à des résultats du même ordre en employant des réducteurs assez variés pour hydrogéner des aldimines soit acycliques, soit aromatiques. Nous en retiendrons quelques exemples.

EMMERICH (44), en 1887, hydrogénait la salicylidène-aniline au moyen de l'amalgame de sodium. Presque simultanément O. FISCHER (45) observait qu'un réactif plus énergique, le sodium en présence d'alcool, transforme avec un excellent rendement la benzylidène-aniline en N-benzyl-aniline ; dans la suite, R. STÖRMER et FREIHERR VON LEPEL (13) montraient l'extension possible de cette méthode aux aldimines purement acycliques en préparant à son aide la N-méthylisobutylamine $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$, à partir de l'isobutylidène-méthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$.

L'emploi de cette méthode d'hydrogénation devint dans la suite d'une application courante aux imines aromatiques. C. ANDRÉE (37) l'appliquait, en 1902, à la méthyl- et à l'éthyl-imine dérivées du pipéronal et obtenait ainsi les dérivés N-méthylé et N-éthylé de la pipéronylamine. Il observait, en même temps, que par cette voie, en partant d'aldimines à fonction éthylénique on pouvait saturer d'hydrogène les deux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$ à la fois : la cinnamylidène-méthylamine fixait, par molécule, quatre atomes d'hydrogène, donnant ainsi naissance à la (N-méthyl)phéno-propylamine.



Il en était de même pour le dérivé N-éthylé correspondant.

Il s'agit, dans ce qui précède, de transformations faciles à prévoir ; PICON (18) est arrivé plus tard à un résultat fort intéressant en soumettant l'éthylidène-éthylamine à l'action du sodammonium. L'hydrogénation n'est que partielle et s'accompagne d'une condensation qui conduit à un dérivé de l'éthylène-diamine, le N-N-diéthylldiamino-2-3, butane.



Ce mode de réduction rappelle par son résultat la transformation d'une cétone en pinacol.

On voit, d'après ce qui précède, que, dans le présent cas, on peut recourir à des mélanges réducteurs plus énergiques que lorsqu'il s'agit de l'hydrogénation d'un aldéhyde en alcool primaire, en raison de la stabilité beaucoup plus grande des aldimines. Il faut remarquer, d'autre part, que sont exclus, ici, tous les réactifs fournissant de l'hydrogène en milieu aqueux et acide, cette dernière condition de milieu pouvant favoriser l'hydrolyse de l'aldimine que l'on se propose d'hydrogéner.

Ces considérations nous ont fait choisir le procédé d'hydrogénation par le sodium et l'alcool bouillant à l'action duquel nous avons soumis quatorze imines de poids moléculaire croissant ne possédant comme insaturation que celle de la liaison C=N.

Comme, d'autre part, nous disposions d'aldimines contenant en plus de la liaison C=N, une liaison éthylénique vraie nous les avons hydrogénées de la même manière en vue de déterminer si l'effet de l'hydrogénation serait double et entraînerait une saturation complète par l'hydrogène.

Nous étudierons séparément ces deux cas.

HYDROGÉNATION DES ALDIMINES PAR L'ALCOOL
ET LE SODIUMI. — *Aldimines à fonction unique*

Les imines mises en réaction sont les suivantes :

Propylidène-butylamine-2.
Butylidène-méthylamine.
Butylidène-éthylamine.
Butylidène-propylamine.
Butylidène-isopropylamine.
Butylidène-isoamylamine.
Isobutylidène-butylamine-2.
Heptylidène-méthylamine.
Heptylidène-éthylamine.
Heptylidène-propylamine.
Octylidène-éthylamine.
Nonylidène-méthylamine.
Décylidène-méthylamine.
Méthyl-nonyléthylidène-méthylamine.

L'appareil employé a été le même que celui décrit à propos de la réduction des oximes par la même méthode (page 21).

On utilise la quantité de sodium double de la quantité théorique, soit 92 gr. et 700 à 750 gr. d'alcool par molécule d'imine.

L'aldimine, dissoute dans l'alcool, est introduite dans le ballon à hydrogénation. Le sodium est ajouté par morceaux de 4 à 5 grammes ; la réaction est énergique ; la vitesse d'addition doit être telle qu'il y ait continuellement du sodium en excès. Quand tout le sodium a été ajouté, on chauffe au bain d'huile jusqu'à la dissolution complète du métal.

Après refroidissement, le contenu du ballon est additionné de glace, avec précaution, surtout dans le cas des amines volatiles.

L'amine formée et l'alcool sont alors entraînés par un courant de vapeur d'eau, et recueillis dans une solution d'acide chlorhydrique au 1/10°, à laquelle on joint le contenu des barboteurs. On a soin de vérifier que la liqueur est acide sans trop d'excès.

L'entraînement est continué jusqu'à ce que le distillat ne bleuisse plus le papier de tournesol rouge.

Le distillat obtenu est fortement concentré par distillation sous vide, puis évaporé à sec au bain-marie.

Le chlorhydrate brut obtenu est dissous dans le minimum d'eau distillée. La solution obtenue est évaporée à nouveau à sec, puis l'extrait formé est desséché plus complètement, s'il y a lieu, dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et de potasse.

Le sel obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Dans le cas d'imines provenant d'aldéhydes de faible poids moléculaire, cette cristallisation suffit.

Dans le cas d'imines provenant d'aldéhydes à poids moléculaire élevé, il est souvent difficile d'empêcher que les cristaux de chlorhydrate ne restent imprégnés de l'aldéhyde générateur provenant de l'hydrolyse de l'imine, non réduite, par la solution chlorhydrique. Il est alors avantageux d'utiliser la méthode suivante :

Après avoir fait cristalliser le chlorhydrate dans l'alcool, et obtenu un premier jet de cristaux qui peuvent être purifiés par une nouvelle cristallisation, le résidu est décomposé par la soude concentrée et l'amine libérée est entraînée à la vapeur d'eau.

L'aldéhyde générateur se trouve résinifié par la soude et devient moins facilement entraînable ; l'amine s'en trouve fortement purifiée.

Il suffit de neutraliser l'amine libérée par la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate, obtenu après évaporation à sec, est purifié par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Obtention de l'amine.

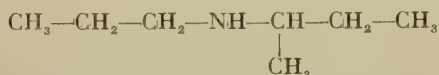
Le chlorhydrate pur est dissous dans le minimum d'eau. On ajoute la quantité calculée de soude concentrée. L'amine plus légère est séparée par décantation. L'eau-mère restante est épuisée par un solvant approprié (éther ou benzène) et après avoir joint à la solution éthérée ou benzénique d'amine la partie principale, on sèche sur potasse pendant plusieurs jours.

La solution éthérée privée d'éther par distillation laisse un résidu que l'on soumet à la rectification. Cette amine est étudiée au point de vue de ses propriétés physiques.

La plupart des chlorhydrates se décomposent avant de fondre.

d, l, (N-PROPYL) AMINO-2 BUTANE

(d, l, *Propylbutylamine-2*)



L'hydrogénation de 38 gr. de propylidène-butylamine-2 a été réalisée en se conformant aux indications données plus haut, au moyen de 50 gr. de sodium et 500 cm³ d'alcool absolu. La propylbutylamine-2 a été isolée du produit de réaction par entraînement à la vapeur d'eau, puis transformée en chlorhydrate; celui-ci pèse, après cristallisation dans l'alcool : 32 gr. Rendement 63 %).

L'amine déplacée de ce sel par la soude est extraite à l'éther ; après séchage de la solution étherée sur la potasse et évaporation de l'éther, on obtient la base bouillant à 119° - 124° sous 764 $\frac{m}{m}$ qui, distillée une deuxième fois, bout totalement à 121° 5- 122° , sous 770 $\frac{m}{m}$.

La d, 1, propylbutylamine-2 est un liquide incolore.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3038	0,2259	$C_7H_{17}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	13,25	9,60	
N %	12,21	11,90	12,15

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{14,5} = 1,4137.$$

Densités :

$$D_4^{14,5} = 0,7523$$

$$D_4^0 = 0,7651$$

RM trouvée : 38,23

Calculée : 38,126

Chlorhydrate :

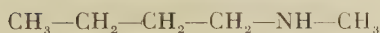


Obtenu en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur une solution étherée de l'amine ; forme des aiguilles incolores.

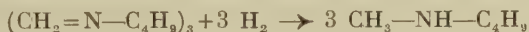
Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,1624	$C_7H_{18}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé. . .	10,6	
Cl %	23,14	23,37

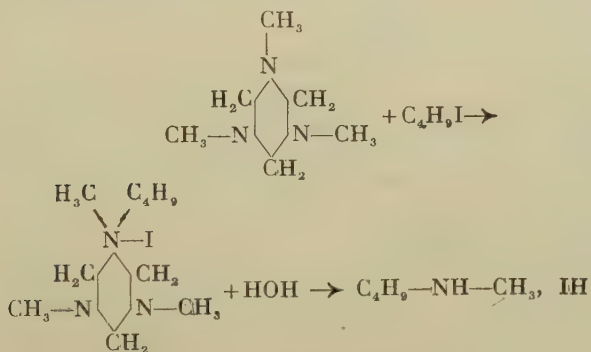
(N-MÉTHYL) AMINO-1 BUTANE

(Méthylbutylamine)

Cette amine a fait l'objet de quelques recherches. Préparée d'abord par FRANCHIMONT et VAN ERP (46), par réduction de la méthylbutylnitramine (zinc et acide acétique). Elle a été reproduite par LÖFFLER et FREYTAG (47) puis WESPHAL et JERCHEL (48), par action du chlorure de n-butyle sur la méthylamine, puis par GRAYMORE (49) par réduction de la tributyl-triméthylènetriamine (zinc et acide chlorhydrique).



et enfin par BLUNDELL et GRAYMORE (50) qui l'obtinrent par hydrolyse de l'iodobutylate de la triméthyl-triméthylènetriamine.



BRÜHL (51), EISENLOHR (26), TIEMMERMANS et MATTAAR (52), puis LUKES et PREUCIL (53) ont en outre précisé ses constantes physiques.

La méthylbutylamine a été préparée par nous par hydrogénation de la butylidène-méthylamine en opérant sur 17 gr. d'imine, 10 gr. de sodium et 100 cm³ d'alcool absolu.

On isole finalement 19 gr. 25 de chlorhydrate de la base cherchée (Rendement 78 %).

Ce sel est hygroscopique ; il fond à 170° (bloc Maquenne), température déjà indiquée par FRANCHIMONT, ainsi que par GRAYMORE.

Dosage de chlore.

		Calculé pour
Substance.	0,1770	$C_5H_{14}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé.	14,35	
Cl %	28,74	28 68

Ces cristaux, décomposés par la soude, fournissent l'amine qui, extraite à l'éther et séchée sur potasse, passe à 89° 5-90° sous 760 mm , température identique aux données correspondantes déjà connues. La deuxième rectification donne $Eb_{772} = 90^{\circ} - 90^{\circ} 5$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1660	0,2534	$C_5H_{13}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé.	9,50	14,15	
N %	16,03	15,64	16,09

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{16} = 1,4045 \quad \text{BrüHL donne } n_D^{18,1} = 1,4018$$

Densités :

$$D_4^{16} = 0,7384 \quad D_4^0 = 0,7531$$

$$D_4^{15} = 0,7375, \text{ d'après FRANCHIMONT et VAN ERP.}$$

$$D_4^{18,1} = 0,7363, \text{ d'après BRÜHL.}$$

$$D_4^{15} = 0,7367, \text{ d'après LOEFFLER.}$$

$$RM \text{ trouvée : } 28,89$$

$$\text{Calculée : } 28,89$$

(N-ÉTHYL) AMINO-1 BUTANE*(Ethylbutylamine)*

Cette amine ne semble pas avoir été jusqu'ici préparée à l'état de pureté. Son chloroplatinate, étudié au point de vue cristallographique par RIES (54) a fait l'objet, de la part de LE BEL (55) d'une détermination de densité.

L'hydrogénation a été réalisée au moyen de 10 gr. de butylidène-éthylamine, 5 gr. de sodium, 50 cm³ d'alcool absolu. Le chlorhydrate obtenu pèse 14 gr. et fournit après décomposition par la soude, 6 gr. 3 d'éthylbutylamine bouillant à 109°-110° (rendement 63 %).

A la deuxième rectification, l'amine bout à 110°-110°5 sous 772 ^m/_m. C'est un liquide incolore.

Analyse :

Combustion :

Substance : 0,2980 CO₂ trouvé : 0,7722 OH₂ trouvée : 0,4070

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II
Substance.	0,1589	0,1683
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé.	8,05	8,50

d'où en centièmes :

	I	II	Calculé pour C ₆ H ₁₅ N
C %	70,60		71,21
H %	15,28		14,94
N %	14,19	14,14	13,84

Cryoscopie :

Substance : 0,6131 C₆H₆ : 26,9363 Δt=1°12
M=103 Calculé : 101

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{16} = 1,4095$$

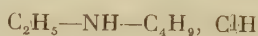
Densités :

$$D_4^{16} = 0,7437$$

$$D_4^0 = 0,7584$$

RM trouvée : 33,67

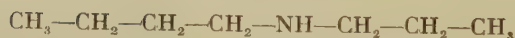
Calculée : 33,52

Chlorhydrate :

Obtenu en faisant agir le gaz chlorhydrique sur l'éthylbutylamine en solution étherée. Ce sel est hygroscopique.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,0482	$C_6H_{16}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé....	3,50	
Cl %	25,74	25,75

(N-PROPYL) AMINO-1 BUTANE*(Propylbutylamine)*

La propylbutylamine a déjà été préparée par BRAUN et WEISMANTEL (56) en condensant le dérivé sulfoné de la propylamine avec le bromure de butyle et en saponifiant le composé obtenu par l'acide chlorhydrique concentré à 160°.

La butylidène-propylamine (30 gr.) a été hydrogénée au moyen de sodium (30 gr.) et d'alcool (300 cc.). Le poids de chlorhydrate recristallisé dans l'alcool est de 37 gr. 5 (rendement 93 %). Son analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,4025	$C_7H_{18}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé. . . .	26,60	
Cl %	23,43	23,37

Ce sel est hygroscopique.

Après déplacement par la soude, extraction à l'éther, on recueille la portion bouillant à 132° - $133^{\circ}5$ sous $767 \frac{m}{m}$. La deuxième rectification donne $Eb_{766} = 133^{\circ}$.

C'est un liquide incolore.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2511	0,1906	$C_7H_{17}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . . .	10,95	8,35	
N %	12,21	12,27	12,15

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{15} = 1,4162.$$

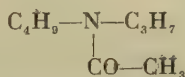
Densités :

$$D_4^{15} = 0,7531$$

$$D_4^0 = 0,7663$$

RM trouvée : 38,40

Calculée : 38,128

Dérivé acétylé :

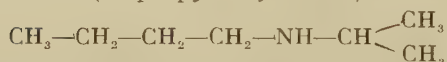
On fait bouillir pendant 6 heures à reflux 2 gr. 4 d'amine avec 10 gr. d'anhydride acétique. Après rectification dans le vide, on recueille 2 gr. 4 (rendement 75 %) de dérivé acétylé bouillant à 109° - 110° sous $14 \frac{m}{m}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1756	0,2834	$C_9H_{19}ON$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	5,40	8 55	
N %	8,61	8,45	8,90

Ce dérivé acétylé ne décolore pas une solution alcaline de permanganate de potassium et se montre sans action sur une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone.

(N-ISOPROPYL) AMINO-1 BUTANE*(Isopropylbutylamine)*

L'hydrogénation a été réalisée au moyen de 11 gr. 3 de butylidène-isopropylamine par 10 gr. de sodium et 100 cc. d'alcool absolu. Le chlorhydrate de la base qui en provient est purifié par cristallisation dans l'alcool. On isole 11 gr. de sel pur (rendement 73 %).

Après nouvelle cristallisation dans l'alcool, il forme des lamelles incolores.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,2014	$C_7H_{18}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé....	13,15	
Cl %	23,15	23,37

Ce chlorhydrate, décomposé par la soude, fournit l'isopropyl n-butylamine que l'on extrait à l'éther. Après traitement approprié on isole la base attendue qui passe à la deuxième rectification en entier à $Eb_{780} = 123^\circ$ (temp. corr.).

C'est un liquide incolore et mobile.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3842	0,2101	$C_7H_{17}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	16,25	8,90	
N %	11,84	11,86	12,15

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{16} = 1,4125.$$

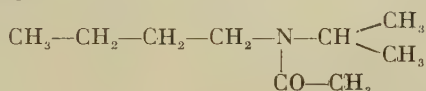
Densités :

$$D_4^{16} = 0,7473$$

$$D_4^0 = 0,7617$$

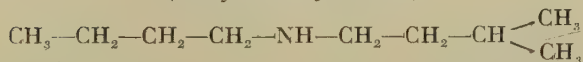
RM trouvée : 38,39

Calculé : 38,128

Dérivé acétylé :

En faisant bouillir l'isopropylbutylamine avec un excès d'anhydride acétique pendant quelques heures, on obtient son dérivé acétylé ; c'est un liquide distillant à 110° - 113° sous 20 $\frac{m}{m}$.

Ce composé ne décolore ni la solution de permanganate de potassium, ni la solution de brome.

(N-BUTYL) AMINO-1 MÉTHYL-3 BUTANE*(Butylisoamylamine)*

L'hydrogénation de la butylidène-isoamylamine a été réalisée au moyen de 33 gr. de butylidène-isoamylamine, de 22 gr. de sodium et de 220 cc. d'alcool absolu.

Toutes opérations faites, on a isolé un chlorhydrate de la *n*-butylisoamylamine qui, après cristallisation dans l'alcool pèse 27 gr. 50 (Rendement 65 %) Ce sel, après nouvelle cristallisation, se présente en lamelles.

Dosage de chlore.

		Calculé pour
Substance.	0,1455	$C_9H_{22}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé....	8,15	
Cl %	19,86	19,72

L'isolement de l'amine à partir de ce sel fournit un liquide passant à la première distillation à 167° - 180° , et à la deuxième en totalité à $171^{\circ}5$ - 172° sous $765 \frac{m}{m}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3993	0,3875	$C_9H_{21}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé....	13,85	13,50	
N %	9,71	9,76	9,77

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{18,5} = 1,4241.$$

Densités :

$$D_4^{18,5} = 0,7673$$

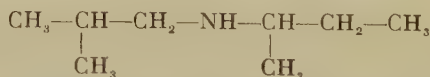
$$D_4^0 = 0,7815$$

RM trouvée : 47,64.

RM calculée : 47,364.

d, l, (N-[MÉTHYL-2 PROPYL]) AMINO-2 BUTANE

(*d, l, isobutylbutylamine-2*)



Obtenue déjà par CAMBI (57) par réaction de l'isobutylamine sur l'iodure de butyle secondaire, cette amine a été préparée par hydrogénation de 40 gr. d'isobuty-

lidène-butylamine-2 à l'aide de 45 gr. de sodium et de 450 cc. d'alcool absolu. En opérant à la manière ordinaire, on isole 38 gr. 50 de chlorhydrate (rendement : 73 %), d'où l'on peut extraire l'isobutyl-butylamine-2 sous forme d'un liquide incolore qui, à l'état de pureté, distille à 135° sous 767 $\frac{m}{m}$ (temp. non corr.).

CAMBI indique Eb. = 137° sous 760 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1728	0,2288	$C_8H_{18}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	6,85	9,05	
N %	11,10	11,08	10,83

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{13} = 1,4161.$$

Densités :

$$D_4^{13} = 0,7538$$

$$D_4^0 = 0,7658$$

RM trouvée : 43,02

Calculée : 42,746

Chlorhydrate :



Préparé comme il a déjà été indiqué, ce sel forme de fines aiguilles.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,1072	$C_8H_{20}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé. . .	6,35	
Cl %	21, »	21,39

(N-MÉTHYL) AMINO-1 HEPTANE*(Méthylheptylamine)*

Ce composé a déjà été préparé par BRAUN (58) par hydrolyse de la (N-méthyl) n-heptyl cyanamide. Nous l'avons obtenu en hydrogénant 70 gr. d'heptylidène-méthylamine par 55 gr. de sodium et 550 cc. d'alcool absolu. On arrive finalement à 50 gr. de chlorhydrate de méthylheptylamine (rendement 54 %), se présentant en tablettes hygroscopiques.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,3756	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NCl}$
NO_3Ag N/10 utilisé.	22,55	
Cl %	21,28	21,39

La base isolée du chlorhydrate passe, à la rectification, à 166° sous 774 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ (temp. corr.). BRAUN indique 168°.

C'est un liquide un peu huileux.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3449	0,2810	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé.	13,25	10,70	
N %	10,76	10,66	10,83

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{17} = 1,4268.$$

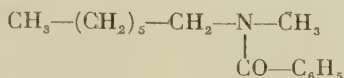
Densités :

$$D_4^{17} = 0,7712$$

$$D_4^0 = 0,7843$$

RM trouvée : 43,00.

Calculée : 42,746.

Dérivé benzoylé :

On introduit 5 gr. de méthylheptylamine, 50 cc. d'éther sec, 5 gr. de carbonate de potassium sec dans un ballon dont le bouchon porte un réfrigérant vertical et un tube à brome. On porte à l'ébullition puis on fait tomber goutte à goutte dans la solution étherée maintenue à l'ébullition, 7 gr. de chlorure de benzoyle. On continue à chauffer pendant une heure. Après refroidissement, on filtre le contenu du ballon et, après lavage à l'éther du résidu insoluble, on recueille le filtrat qu'on débarrasse de l'éther par évaporation. Le dérivé benzoylé obtenu reste liquide ; il distille après deux rectifications à 188°-189° sous 12 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ (rendement 57 % environ).

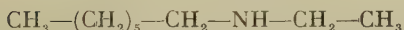
Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3180	0,1601	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	6,25	3,25	
N %	5,50	5,68	6, »

(N-ÉTHYL) AMINO-1 HEPTANE

(*Ethylheptylamine*)



Cette amine a déjà été obtenue par WOJCIK et ADKINS (59) par réduction catalytique de l'amide correspondante.

L'hydrogénation de 18 gr. d'heptylidène-éthylamine à l'aide de 12 gr. de sodium et 120 cc. d'alcool, conduit à 19 gr. de chlorhydrate en lamelles incolores (rendement 83 %).

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,2478	$C_9H_{22}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé... .	13,70	
Cl %	19,59	19,72

L'amine déplacée de son chlorhydrate par la soude, puis purifiée par distillation, donne à la deuxième rectification $Eb_{766} = 180^{\circ}5-181^{\circ}5$.

WOJCIK et ADKINS indiquent $Eb_{16} = 81^{\circ}-83^{\circ}$.

C'est un liquide incolore, légèrement huileux.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3140	0,3075	$C_9H_{21}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé... .	11,05	10,65	
N %	9,85	9,70	9,77

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{19} = 1,4274.$$

Densités :

$$D_4^{19} = 0,7721$$

$$D_4^0 = 0,7865$$

RM trouvée : 47,64

Calculée : 47,364

WOJCIK et ADKINS donnent :

$$n_D^{25} = 1,4265 \text{ et } D_4^{25} = 0,7831.$$

(N-PROPYL) AMINO-1 HEPTANE

(*Propylheptylamine*)



Après hydrogénation de 38 gr. d'heptylidène-propylamine au moyen de 45 gr. de sodium et 450 cc. d'alcool, on obtient 30 gr. de chlorhydrate de l'amine cherchée (rendement 63 %).

Le mode de traitement ordinaire conduit à la propylheptylamine pure distillant à 202° - $202^{\circ}5$ (temp. corr.) sous $765 \frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

C'est un liquide incolore, légèrement huileux, d'odeur faible.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3472	0,3677	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	11,15	11,75	
N %	8,99	8,95	8,90

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{18} = 1,4311.$$

Densités :

$$D_4^{18} = 0,7775$$

$$D_4^0 = 0,7912$$

RM trouvée : 52,36

Calculée : 51,982

Chlorhydrate :



Pour l'obtenir, on traite par le gaz chlorhydrique une solution de l'amine dans l'éther. Ce sel forme des cristaux tabulaires.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,1336	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{NCl}$
NO_3Ag N/10 utilisé. . .	6,75	
Cl %	17,91	18,30

Benzène sulfonate :



1 gr. de propylheptylamine est ajouté à une solution d'acide benzène sulfonique dans l'alcool ; on évapore

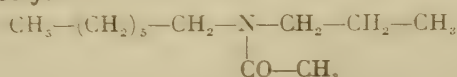
à sec et on soumet le résidu obtenu à deux cristallisations dans l'alcool. Ce sel se présente en petits cristaux incolores fondant à 98° (Bloc Maquenne).

Analyse :

Dosage d'azote (semi-micro-Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,02372	0,02572	C ₁₆ H ₂₉ O ₃ NS
SO ₄ H ₂ titré			
(1 cc.=0 m/mgr. 28978			
d'azote).	3,60	3,95	
N %	4,39	4,45	4,44

Dérivé acétylé :



1 gr. d'amine est traité à l'ébullition par 4 gr. d'anhydride acétique pendant quelques heures, puis on reprend le produit par une solution chaude de carbonate de sodium, jusqu'à disparition de l'odeur d'anhydride acétique ; on extrait ensuite à l'éther le dérivé acétylé obtenu. Ce dernier est liquide et bout à 152°-155° sous 22 $\frac{\text{m}}{\text{m.}}$.

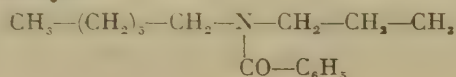
Analyse :

Dosage d'azote (semi-micro-Kjeldahl).

		Calculé pour
Substance.	0,04213	C ₁₂ H ₂₅ ON
SO ₄ H ₂ titré		
(1 cc.=0 m/mgr. 28978		
d'azote).	10,25	
N %	7,05	7,02

Ce dérivé acétylé est sans action sur le permanganate alcalin et sur le brome.

Dérivé benzoylé :



5 gr. de propylheptylamine sont, comme il a été indiqué pour la méthylheptylamine, traités en présence de 5 gr. de carbonate de potassium, par 5 gr. de chlorure de benzoyle dans 50 cc. d'éther. Après traitement approprié, on obtient 5 gr. 50 de produit distillant à 205°-207° sous 17 $\frac{m}{m}$. Rendement 66 %. La deuxième rectification donne : Eb₁₃=201°-202°, Eb₁₄=203°. C'est un liquide sirupeux.

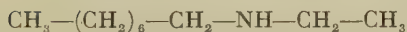
Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2319	0,1763	C ₁₇ H ₂₇ ON
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé . . .	4, »	3,30	
N %	4,83	4,93	5,35

(N-ÉTHYL) AMINO-1 OCTANE

(Ethyloctylamine)



L'hydrogénation de 10 gr. d'octylidène-éthylamine à l'aide de 7 gr. de sodium et 70 cc. d'alcool conduit à 9 gr. de chlorhydrate d'éthyloctylamine (rendement 75 %). Ce chlorhydrate est constitué par des lamelles incolores.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,1990	C ₁₀ H ₂₄ NCl
NO ₃ Ag N/10 utilisé . . .	10,20	
Cl %	18,17	18,30

On extrait de ce sel par la lessive de soude l'amine libre sous forme d'un liquide légèrement huileux, d'odeur faible, distillant à point fixe à 201°-201°5 sous 766 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3223	0,1970	$C_{10}H_{23}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	9,95	6,20	
N %	8,64	8,81	8,90

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{18} = 1,4326.$$

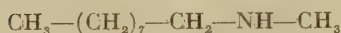
Densités :

$$D_4^{18} = 0,7797$$

$$D_4^0 = 0,7935$$

RM trouvée : 52,31

Calculée : 51,98

(N-MÉTHYL) AMINO-1 NONANE*(Méthyl-nonylamine)*

10 gr. de nonylidène-méthylamine hydrogénés par 7 gr. de sodium et 70 cc. d'alcool absolu, donnent après purification 9 gr. 5 de chlorhydrate de méthyl-nonylamine. Rendement 76 %.

L'amine qu'on en extrait est un liquide incolore et huileux distillant à 207°-207°5 (non corr.) sous 769 $\frac{m}{m}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2340	0,2684	$C_{10}H_{23}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	7,35	8,30	
N %	8,79	8,66	8,90

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{19} = 1,4348.$$

Densités :

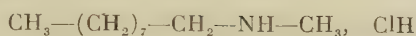
$$D_4^{19} = 0,7840$$

$$D_4^0 = 0,7984$$

RM trouvée : 52,32

Calculée : 51,982

Chlorhydrate :



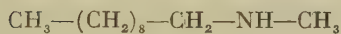
Il est préparé par le gaz chlorhydrique et l'amine libre en présence d'éther ; il forme des cristaux lamellaires hygroscopiques.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,0862	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{NCl}$
NO_3Ag N/10 utilisé.	4,45	
Cl %	18,30	18,30

(N-MÉTHYL) AMINO-1 DÉCANE

(Méthyldécylamine)

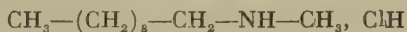


Cette amine a déjà été préparée par action du chlorure de décyle sur la méthylamine (60).

L'hydrogénation de la décylidène-méthylamine a été effectuée sur 36 gr. d'imine, 50 gr. de sodium et 500 cc. d'alcool.

Après les différentes opérations nécessaires, on obtient 34 gr. 5 de chlorhydrate (rendement 78 %).

Chlorhydrate :



Après cristallisation dans l'alcool, ce sel se présente en lamelles incolores.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,1498	$C_{11}H_{26}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé. . .	7,1	
Cl %	16,80	17,06

Le chlorhydrate précédent fournit par la soude l'amine attendue ; celle-ci est un liquide incolore, d'aspect huileux qui, à l'état de pureté, donne $Eb_{77,5} = 224^\circ$ (non corr.).

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3781	0,2743	$C_{11}H_{23}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	11,1	8, >	
N %	8,22	8,17	8,17

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{18} = 1,4386.$$

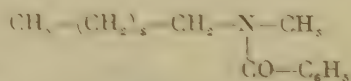
Densités :

$$D_4^{18} = 0,7895$$

$$D_4^0 = 0,8028$$

RM trouvée : 57,02.

Calculée : 56,60.

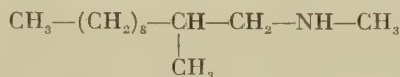
Dérivé benzoylé :

Il est préparé à partir de 3 gr. d'amine, 3 gr. de chlorure de benzoyle, 3 gr. de carbonate de potassium et 30 cc d'éther, suivant la méthode déjà indiquée. Après réaction, on isole le benzoylé sous forme d'un liquide sirupeux distillant à $216^\circ-217^\circ$ sous 13^m. (rendement : 60 %).

Analyse :

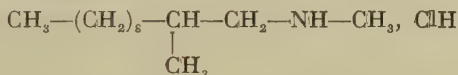
Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2483	0,1763	$C_{18}H_{29}ON$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	4,15	3,10	
N %	4,68	4,92	5,08

(N-MÉTHYL) AMINO-1 MÉTHYL-2 UNDÉCANE*(Méthyl [Méthyl-2 nonyl-2] éthylamine)*

On effectue l'hydrogénation de la méthyl-nonyl-éthylidène-méthylamine en opérant sur 37 gr. d'imine, 50 gr. de sodium et 500 cc. d'alcool.

On obtient, suivant le mode de travail adopté précédemment 26 gr. de chlorhydrate de méthyl [méthyl-2 nonyl-2] éthylamine (rendement : 61 %).

Chlorhydrate :

Après recristallisation dans l'alcool, il forme de fines aiguilles.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,2020	$C_{13}H_{30}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé. . .	8,40	
Cl %	14,74	15,03

Ce sel traité par la soude fournit l'amine libre distillant à la deuxième rectification à 247°-248° sous 767 $\frac{m}{m}$ (non corr.).

C'est un liquide légèrement huileux d'odeur faible.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	III	Calculé pour
Substance.	0,2870	0,3893	0,2995	$C_{13}H_{29}N$
SO_4H_2 N/5 utilisé.	7,30	9,55	7,65	
N %	7,12	6,87	7,15	7,02

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{18,5} = 1,4427.$$

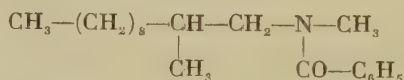
Densités :

$$D_4^{18,5} = 0,7967$$

$$D_4^0 = 0,8100$$

RM trouvée : 66,30.

Calculée : 65,836.

Dérivé benzoylé :

On fait bouillir pendant une demi-heure 3 gr. d'amine avec 3 gr. de chlorure de benzoyle en présence de 3 gr. de carbonate de potassium sec dans 30 cc. d'éther.

On filtre, évapore l'éther et distille dans le vide $Eb_{15} = 220^\circ - 230^\circ$. Rectifié une deuxième fois, il donne $Eb_{14} = 220^\circ - 225^\circ$.

C'est un liquide sirupeux.

Analyse :

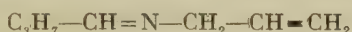
Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1398	0,2194	$C_{20}H_{33}ON$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	2,10	3,25	
N %	4,20	4,15	4,61

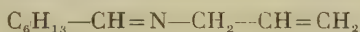
II. — Aldimines à fonction éthylénique

Nous avons rappelé plus haut que C. ANDRÉE a hydrogéné deux aldimines dérivées de l'aldéhyde cinnamique contenant le système insaturé $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$; celles-ci étaient transformées par l'action hydrogénante du mélange alcool-sodium en amines secondaires, le système insaturé ci-dessus indiqué devenant $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$. Ce travail nous a incités à appliquer la même méthode d'hydrogénation à quelques-unes des aldimines à fonction éthylénique que nous avons obtenues; nos essais ont porté sur deux dérivés de l'allylamine :

la butylidène-allylamine

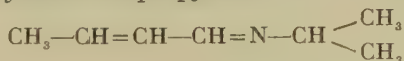


l'heptylidène-allylamine



et sur un dérivé de l'aldéhyde crotonique :

la crotonylidène-isopropylamine



Dans les deux premiers exemples, les deux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$ sont séparées par un atome de carbone, tandis que dans le troisième cas elles forment un système conjugué. Malgré cette différence, nous avons observé le même comportement dans les trois cas : saturation de la double liaison $\text{C}=\text{N}$ et maintien de la liaison éthylénique.

Il sera donc possible d'obtenir par une voie analogue certaines amines secondaires à fonction éthylénique.

(N-ALLYL) AMINO-1 BUTANE*(Butylallylamine)*

Cette amine a déjà été préparée au moyen du bromure de butyle et de l'allylamine par VOLWILLER et ADAMS (61). Ses constantes ont été déterminées par BURNETT et ses collaborateurs (62).

Il était intéressant de voir si au cours de l'action de l'alcool et du sodium, l'hydrogénation porterait seulement sur la liaison C=N ou à la fois sur cette dernière et sur la liaison éthylénique. La réaction a été effectuée au moyen de 58 gr. de butylidène-allylamine, de 100 gr. de sodium (le double de la quantité calculée pour saturer d'hydrogène les deux doubles liaisons) et 1000 cc. d'alcool. En opérant comme dans les cas précédents on peut isoler finalement une quantité totale de 52 gr. 5 de chlorhydrate (Rendement : 67 %).

L'amine libérée par la soude est séchée sur la potasse ; on recueille à la première distillation la fraction la plus abondante à 130°-134° sous 768 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$; redistillée, elle passe à peu près en entier à Eb₇₆₈ = 133°-134°.

La butylallylamine est un liquide incolore.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,4002	0,2351	C ₇ H ₁₅ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé. . .	17,80	10,50	
N %	12,46	12,51	12,37

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{15} = 1,4297$$

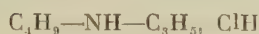
Densités :

$$D_4^{15} = 0,7722$$

$$D_4^0 = 0,7851$$

RM trouvée : 37,84.

Calculée : 37,66.

Chlorhydrate :

Il est obtenu par passage de gaz chlorhydrique dans une solution étherée de l'amine. Il se présente en aiguilles incolores.

Dosage de chlore :

Substance.	0,1578	Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NCl}$
$\text{NO}_3\text{Ag N/10}$ utilisé. . . .	10,50	
Cl %	23,59	23,69

Dans l'action de l'alcool et du sodium sur la butylidène-allylamine, il était possible soit que l'hydrogénation porte en même temps sur la liaison $\text{C}=\text{C}$ et sur la liaison $\text{C}=\text{N}$, soit seulement sur cette dernière.

Au premier cas, la fonction éthylénique disparaîtrait et on obtiendrait l'amine saturée, c'est-à-dire la propylbutylamine ; au second cas la double liaison allylique persisterait et on obtiendrait la butylallylamine.

Si l'on compare les constantes physiques obtenues pour la propylbutylamine et le produit de l'hydrogénation de la butylidène-allylamine, on constate qu'elles sont nettement différentes.

Produit de l'hydrogénation
de la butylidène-propylamine

Produit de l'hydrogénation
de la butylidène-allylamine

$$\text{Eb}_{766} = 133^\circ$$

$$n_D^{15} = 1,4162$$

$$D_4^{15} = 0,7531$$

$$D_4^0 = 0,7663$$

$$\text{Eb}_{768} = 133^\circ - 134^\circ \quad (1)$$

$$n_D^{15} = 1,4297$$

$$D_4^{15} = 0,7722$$

$$D_4^0 = 0,7851$$

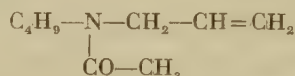
(1) VOLWILLER et ADAMS indiquent $\text{Eb}_{746} = 132^\circ - 133^\circ$.

BURNETT et ses collaborateurs donnent les constantes suivantes : $\text{Eb}_{744} = 134^\circ 2' - 134^\circ 4'$; $n_D^{20} = 1,4260$; $D_{20}^{20} = 0,7717$.

Si les points d'ébullition sont très voisins, par contre, les autres constantes physiques sont nettement différentes et nous laissent prévoir que les produits d'hydrogénation de ces deux imines ne sont pas identiques.

Pour confirmer cette conclusion, on peut mettre en évidence la double liaison $C=C$ dans l'amine obtenue. En effet, si l'on bloque la fonction amine par acétylation on peut soumettre directement le dérivé acétylé obtenu au test de l'insaturation, c'est-à-dire : permanganate dilué alcalin et brome.

Dérivé acétylé :



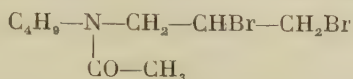
2 gr. de l'amine sont mis à bouillir avec 8 gr. d'anhydride acétique à reflux pendant 6 heures. Après distillation dans le vide, pour séparer l'excès d'anhydride, on obtient 2 gr. 3 de dérivé acétylé distillant à $107^{\circ}-110^{\circ}$ sous 15 $\frac{m}{m}$ (rendement : 85 %).

Analyse :

Dosage d'azote (semi-micro-Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,02025	0,01833	$C_9H_{17}ON$
SO_4H_2 titré			
(1 cc. = 0 m/mgr. 28978			
d'azote).	6,25	5,40	
N %	8,94	8,53	9,01

Ce dérivé acétylé décolore une solution de permanganate additionnée de bicarbonate de sodium ; il se produit simultanément un précipité d'oxydes de manganèse, il décolore également une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone.

(N-Butyl) acétylamino-1 dibromo-2-3 propane.

1 gr. de dérivé acétylé en solution dans 30 cc. de tétrachlorure de carbone est additionné d'une solution de brome dans ce même solvant jusqu'à coloration rouge-brun persistante, puis on laisse le tout en contact à la température ordinaire pendant quelques jours ; des cristaux se séparent en même temps qu'une huile rougeâtre.

On laisse alors le solvant s'évaporer à l'air. Le résidu est formé d'une masse rouge visqueuse que l'on reprend par un mélange d'alcool absolu et de tétrachlorure de carbone ; la solution qui en résulte, abandonnée à elle-même, laisse peu à peu déposer des cristaux bien formés que l'on recueille et lave à l'éther. Ils sont ensuite purifiés par cristallisation dans l'alcool absolu ; ils fondent à 171°-172° et correspondent d'après le dosage de l'azote au dérivé bromé attendu.

Analyse :

Dosage d'azote (semi-micro-Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,02204	0,02348	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ONBr}_2$
SO_4H_2 titré			
(1 cc. = 0 m/mgr. 28296			
d'azote).	3,20	3,50	
N %	4,10	4,21	4,44

Il suit de là que l'hydrogénation par l'alcool et le sodium de la butylidène-allylamine conduit à la butyl-allylamine et non comme on aurait pu s'y attendre à la propylbutylamine.

(N-ALLYL) AMINO-1 HEPTANE

(Heptylallylamine)



L'hydrogénation de 25 gr. d'heptylidène-allylamine a été effectuée au moyen de 60 gr. de sodium et de 600 cc. d'alcool absolu (quantité calculée pour saturer les deux doubles liaisons si possible). Après traitement, on obtient 26 gr. de chlorhydrate (rendement : 83 %).

Ce sel permet d'isoler une base qui, extraite au benzène et séchée sur potasse, est distillée. La portion bouillant de 199° à 204° est recueillie ; elle donne à la deuxième rectification : $\text{Eb}_{765} = 201^\circ - 203^\circ$ (temp. corr.).

C'est un liquide incolore et huileux.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,3525	0,3958	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	11,55	13, »	
N %	9,17	9,20	9,02

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{18} = 1,4394.$$

Densités :

$$D_4^{18} = 0,7881$$

$$D_4^0 = 0,8020$$

RM trouvée : 51,85.

Calculée : 51,51.

L'hydrogénation de l'heptylidène-allylamine par l'alcool et le sodium fournit la N-heptylallylamine et non la N-propylheptylamine.

Quoiqu'il ait été employé une quantité de sodium en large excès sur la quantité nécessaire pour la réduction.

tion des deux doubles liaisons, seule la double liaison $C=N$ de la fonction imine s'est trouvée hydrogénée.

La comparaison des propriétés physiques de la propylheptylamine vraie et du produit provenant de l'hydrogénation de l'heptylidène-allylamine ne fait apparaître que de faibles différences, mais celles-ci sont suffisantes pour affirmer qu'il n'y a pas identité entre les deux composés ; on peut donc présumer qu'il n'y a eu fixation d'hydrogène que sur la seule double liaison carbone-azote de l'imine.

Propylheptylamine

Eb. = 202° - $202^{\circ}5$

$n_D^{18} = 1,4311$

$D_4^{18} = 0,7775$

$D_4^0 = 0,7912$

Heptylallylamine

Eb. = 201° - 202°

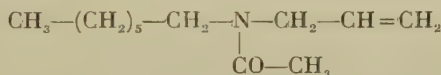
$n_D^{18} = 1,4394$

$D_4^{18} = 0,7881$

$D_4^0 = 0,8020$

La structure du dérivé acétylé de l'amine vient confirmer l'hypothèse ci-dessus.

Dérivé acétylé :



Après quelques heures d'ébullition avec l'anhydride acétique, l'heptylallylamine se transforme en un dérivé acétylé liquide distillant à 147° - 149° sous $17 \frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse :

Dosage d'azote (semi-micro-Kjeldahl).

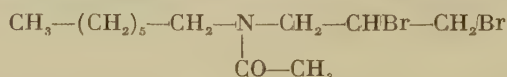
		Calculé pour
Substance.	0,04198	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}$
SO_4H_2 titré		
(1 cc. = 0 m/mgr. 28978		
d'azote).	9,35	
N %	6,45	7,09

1°) Quelques gouttes de ce dérivé acétylé, avec 2 à 3 cc. de solution saturée de bicarbonate de sodium, traités par une solution de permanganate de potassium à 1% donnent lieu à la réduction du permanganate avec un précipité d'oxydes de manganèse.

2°) Quelques gouttes dissoutes dans le tétrachlorure de carbone sont traitées par une solution de brome dans le même liquide. Il y a formation d'un précipité jaunâtre soluble dans l'excès de tétrachlorure et la liqueur de brome est décolorée.

On peut en déduire la présence de la double liaison éthylénique dans la molécule.

(N-Heptyl) acétylamino-1 dibromo-2-3 propane.



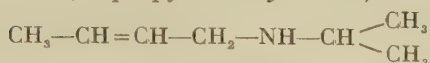
1 gr. du dérivé acétylé de l'amine est dissous dans 30 cc. de tétrachlorure de carbone. En ajoutant goutte à goutte une solution de brome dans ce même solvant, il se fait d'abord un léger précipité puis une huile brune qui cristallise peu à peu.

Les cristaux obtenus, purifiés par recristallisation dans le tétrachlorure de carbone bouillant, fondent à 136°-137° (Bloc Maquenne).

Analyse :

Dosage d'azote (semi-micro-Kjeldahl).

Substance.	0,01577	Calculé pour
SO ₄ H ₂ titré		C ₁₂ H ₂₃ ONBr ₂
(1 cc.=0 m/mgr. 28296		
d'azote).	2,10	
N %	3,76	3,92

(N-ISOPROPYL) AMINO-1 BUTÈNE-2*(Isopropylcrotonylamine)*

Par hydrogénation de 18 gr. de crotonylidène-iso-propylamine au moyen de 30 gr. de sodium et de 300 cc. d'alcool, proportion de sodium largement en excès par rapport à la quantité calculée, pour réduire les deux doubles liaisons, on obtient après cristallisation dans l'alcool absolu, 12 gr. de chlorhydrate d'amine (rendement 50 %).

Ce sel est purifié par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Analyse :

		Calculé pour
Substance.	0,1780	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NCl}$
NO_3Ag N/10 utilisé. . . .	11,80	
Cl %	23,50	23,69

Après déplacement par la soude, séchage sur potasse, et extraction à l'éther, on recueille la partie bouillant à 124°-126°.

La deuxième rectification donne l'amine pure sous forme d'un liquide mobile à odeur piquante :

$$\text{Eb}_{780} = 125^\circ - 126^\circ$$

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2095	0,2641	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . . .	9,25	11,55	
N %	12,36	12,25	12,37

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{16} = 1,4165$$

Densités :

$$D_4^{16} = 0,7522$$

$$D_4^0 = 0,7662$$

RM trouvée : 37,79

Calculée : 37,661

L'hydrogénation de la crotonylidène-isopropylamine par l'alcool et le sodium pouvait conduire soit à l'isopropyl n-butylamine, soit à l'isopropylcrotonylamine. Or les propriétés physiques du produit d'hydrogénation de la crotonylidène-isopropylamine sont nettement différentes de celles trouvées pour l'isopropylbutylamine comme le montre le tableau suivant :

Isopropylbutylamine

Isopropylcrotonylamine

$$\text{Eb.} = 123^\circ$$

$$\text{Eb.} = 125^\circ - 126^\circ$$

$$n_D^{16} = 1,4125$$

$$n_D^{16} = 1,4165$$

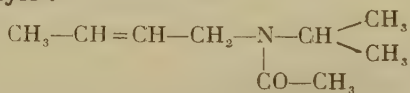
$$D_4^{16} = 0,7473$$

$$D_4^{16} = 0,7522$$

$$D_4^0 = 0,7617$$

$$D_4^0 = 0,7662$$

Pour mettre en évidence de façon plus certaine la double liaison éthylénique subsistant dans l'isopropylcrotonylamine, nous en avons préparé le dérivé acétylé en vue de le soumettre à l'action du réactif de la fonction éthylénique.

Dérivé acétylé :

0 gr. 90 d'amine est mis à bouillir avec 3 gr. d'anhydride acétique pendant 8 heures à reflux. La distillation fournit environ 0 gr. 60 de produit passant vers 108° sous 18 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

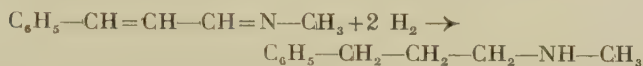
Il forme un liquide incolore, huileux, qui décolore une solution alcaline de permanganate de potassium et une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone

Ces réactions indiquent que la double liaison éthylénique persiste.

Cette réduction est analogue à celle de l'oxime de l'aldéhyde crotonique (63).

En effet cette oxime réduite par l'amalgame de sodium et l'alcool fournit la crotonylamine.

Ceci n'est pas en accord avec les résultats obtenus par C. ANDRÉE qui, réduisant la cinnamylidène-méthylamine et la cinnamylidène-éthylamine indique qu'il obtient les amines saturées correspondantes :

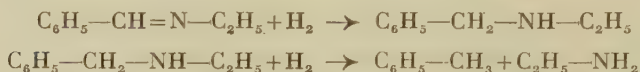


B) Hydrogénation catalytique des aldimines

Nous avons montré précédemment que l'application aux aldimines de la méthode d'hydrogénation utilisant l'alcool et le sodium permet d'arriver facilement à des amines secondaires ; le nombre relativement élevé des composés que nous y avons soumis et la diversité de leur constitution nous permet de conclure à sa valeur en ce domaine. Il nous a semblé bon et opportun pour notre étude, de la compléter par l'utilisation d'une méthode catalytique en vue de réaliser, par cette voie, la saturation par l'hydrogène, de quelques aldimines.

MAILHE (64) a montré que la benzyldène-éthylamine pouvait être hydrogénée directement par l'hydrogène élémentaire en présence de nickel réduit, il opérerait en phase gazeuse en faisant passer de l'hydrogène entraînant les vapeurs de l'aldimine sur le nickel chauffé à 200°-250°. Dans ces conditions, il y a production d'une amine secondaire, l'éthylbenzylamine ; mais en

raison, sans doute de la température relativement élevée, à laquelle l'expérience a été conduite, il y a, accessoirement réduction de l'amine secondaire en toluène et éthylamine :



A température plus élevée, (65) (66) la réaction de décomposition devient plus importante et on voit apparaître le nitrile acétique et le nitrile benzoïque qui prennent naissance respectivement à partir de l'éthylamine et de la benzylidène-éthylamine.

Il suit de là que la fixation d'hydrogène par une aldimine en phase gazeuse, au contact du nickel réduit est une opération relativement difficile et ne se produit pas sans intervention de réactions parasites qui viennent compliquer le simple effet d'hydrogénation cherché.

C'est pourquoi MAILHE (67) en arriva à faire réagir l'hydrogène gazeux sur la benzylidène-éthylamine liquide, chauffée à 170° et additionnée de nickel pulvé-
rulent.

Plus tard, SKITA et ses collaborateurs ont étudié, de façon très approfondie, l'hydrogénation directe des aldimines en présence de platine colloïdal (36), (35), (68), (69).

RÉDUCTION CATALYTIQUE DES IMINES EN PRÉSENCE DE NICKEL DE RANEY

Les aldimines sont réductibles par l'hydrogène à la température et à la pression normales en présence de nickel de Raney.

Cette réduction est complexe et fournit, outre l'amine secondaire, normale, un mélange de produits basiques dont la séparation n'a pu être faite par distillation simple.

Appareil utilisé.

On s'est servi d'un ballon à deux tubulures latérales dans lequel on introduit l'imine à hydrogéner, en solution dans l'alcool absolu, et le nickel divisé. Par l'une des tubulures on fait arriver l'hydrogène contenu dans une éprouvette graduée de deux litres de capacité, ce qui permet de suivre l'absorption de ce gaz. Après avoir fait le vide dans le ballon à expérience, par trois reprises, pour le purger d'air, on ferme le robinet de la tubulure donnant à l'extérieur et on ouvre le robinet communiquant avec le réservoir à hydrogène. L'équilibre s'établit. A ce moment on agite mécaniquement et on note l'absorption de l'hydrogène.

Préparation du catalyseur.

Il a été préparé par la méthode indiquée par DELÉPINE et HOREAU (70). 15 gr. d'alliage sont traités par 110 cc de lessive de soude dans un ballon de 500 cc puis on ajoute par petites fractions l'alliage de Raney en refroidissant. On porte au bain-marie bouillant jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène. On décante et lave trois fois en agitant pour éliminer la soude en excès. Au dernier lavage, on ajoute une goutte de phtaléine et neutralise par une goutte ou deux d'acide acétique, on lave encore deux fois à l'eau, puis à l'alcool. Le nickel est alors transvasé dans le ballon à hydrogénation par entraînement avec de l'alcool.

Les imines s'hydrogènent lentement et vers la fin de l'expérience, l'absorption est si lente qu'elle doit être poursuivie plusieurs heures.

Nous avons hydrogéné quelques imines, dont un autre échantillon avait été réduit par l'alcool et le sodium de façon à pouvoir comparer les produits obtenus par les deux méthodes.

I. Hydrogénation d'aldimines à fonction unique

1° BUTYLIDÈNE-PROPYLAMINE.

On introduit dans le ballon de l'appareil décrit plus haut, 28 gr. de butylidène-propylamine en solution dans l'alcool absolu, on ajoute le nickel catalyseur obtenu au moyen de 30 gr. d'alliage de Raney ; puis,

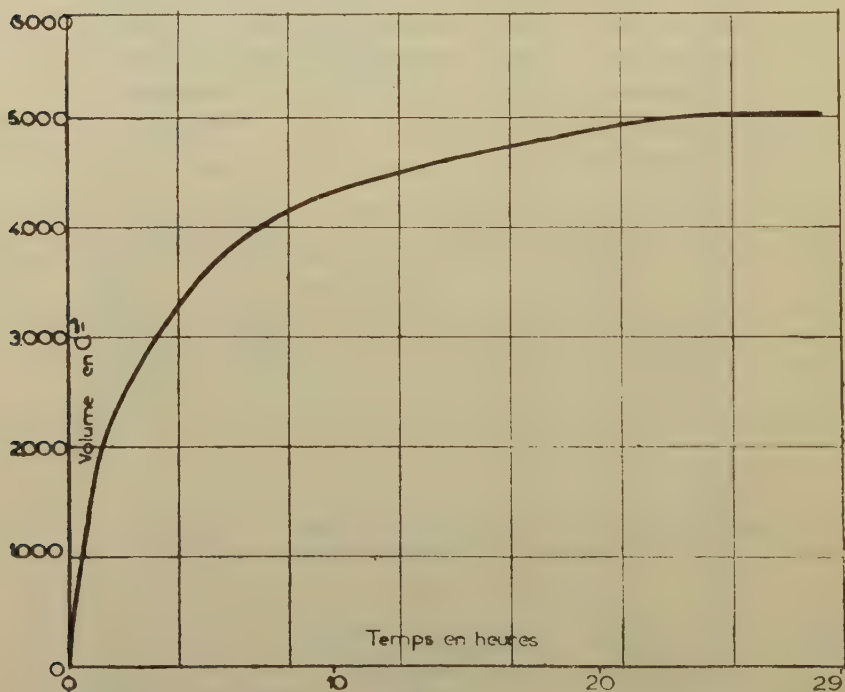


FIG. 13

après avoir mis l'agitateur en mouvement on établit l'accès de l'hydrogène. L'absorption de ce gaz s'établit nettement mais se poursuit assez lentement comme l'indique la courbe de la figure 13 reproduisant en fonction du temps la quantité de gaz fixé.

Le volume de gaz absorbé n'augmente plus que faiblement après 28 h. 20 m. Il est à ce moment de 5.040 cm^3 ; la quantité théoriquement calculée pour un volume nécessaire à la transformation attendue étant de 5.550 cm^3 , le taux d'hydrogène utilisé est de 90 % de la valeur théorique.

Le produit est alors recueilli; on sépare, de la solution alcoolique, le catalyseur par filtration; le filtrat est ensuite évaporé à sec après avoir été neutralisé par l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate brut obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool absolu; les cristaux recueillis pèsent 20 gr. On en extrait, suivant le traitement ordinaire, une amine que l'on soumet deux fois à la rectification.

On obtient finalement une première fraction Eb. = 133° (2 gr.), une deuxième Eb. = 137° - 138° (3 gr.), une troisième distillant sans point fixe de 138° à 150° .

La première fraction est identifiée avec la propylbutylamine pure; la deuxième est formée de la même amine moins pure, le dosage donnant 11,96 ⁽¹⁾ et 11,85 ⁽²⁾ % d'azote au lieu de 12,15 % et n_D^{15} étant de 1,4180 au lieu de 1,4162 pour l'amine secondaire; la 3^e fraction n'a permis d'isoler aucun composé défini.

Le rendement est donc assez faible.

(1) Substance :	0,1850	SO ₄ H ₂	N/5	utilisé = 7,90.
(2) —	0,1926	—	—	8,15.

2° HEPTYLIDENE-ÉTHYLAMINE.

L'opération a été conduite comme précédemment. On a utilisé 36 gr. d'imine ; le catalyseur employé provenait de 60 gr. d'alliage de Raney et a été ajouté en deux parties égales mises en réaction, la première au début de l'hydrogénation et la deuxième en cours de route.

La courbe de la figure 14 représente la marche de l'absorption de l'hydrogène dont le volume fixé représentait environ 89,7 % du volume théoriquement nécessaire pour la saturation de la liaison $C=N$.

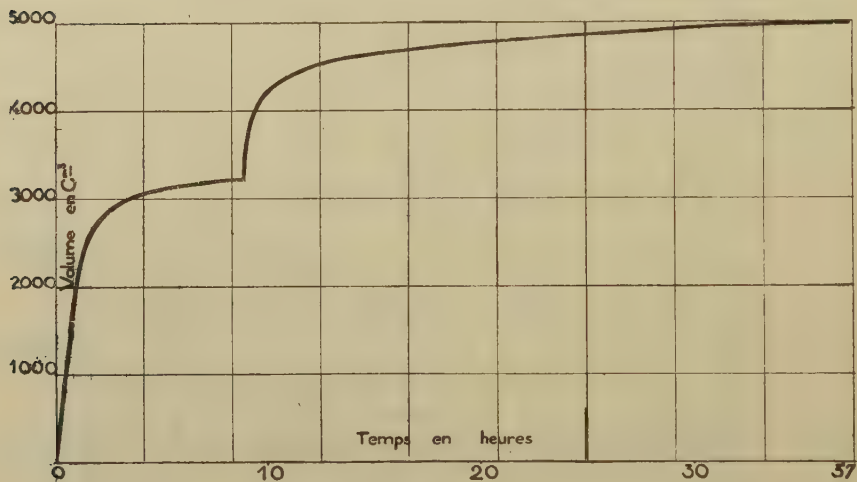


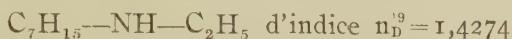
FIG. 14

Le produit obtenu fournit, après divers traitements, 32 gr de chlorhydrate solide d'où l'on peut extraire une amine non homogène que la distillation résout en deux fractions passant l'une à 170° - 210° , l'autre à 210° - 265° .

La fraction Eb. = 170°-210° fournit à une nouvelle rectification la portion la plus abondante vers 180° sous 767 $\frac{m}{m}$ d'indice de réfraction $n_D^{16} = 1,4300$ et donnant au dosage de l'azote les résultats suivants :

1° Substance :	0,1439	SO ₄ H ₂	N/5=5,20	soit N % :	10,12.
2° —	0,2386	—	8,70	—	10,21.

Il s'agit de l'éthylheptylamine attendue.



et contenant 9,77 % d'azote.

La fraction Eb. = 210°-265° est un mélange que nous n'avons pas pur, par simple distillation.

3° NONYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE.

Ce composé absorbe l'hydrogène de façon plus paresseuse encore que les deux précédents.

18 gr. d'imine ont été soumis à l'action de l'hydrogène en présence du catalyseur fourni par 15 gr. d'alliage de Raney. La marche de l'opération est représentée par la courbe de la fig. 15 ; il y a eu absorption de 1800 cc. d'hydrogène, soit 69 % environ de la quantité théoriquement nécessaire.

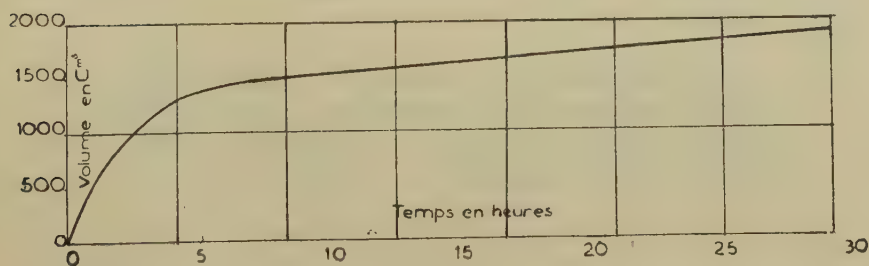


FIG. 15

L'examen du produit de réaction a permis d'isoler un chlorhydrate dont la teneur en chlore s'accorde avec celle du chlorhydrate de la méthylnonylamine $C_9H_{19}-NH-CH_3$, ClH.

0,1600 de substance exigent 8,40 NO_3Ag N/10, soit Cl % : 18,61 ;
calculé pour $C_{10}H_{24}NCl$: Cl % : 18,30.

4° DÉCYLIDÈNE-MÉTHYLAMINE.

23 gr. de cette imine en solution alcoolique ont nécessité l'emploi du catalyseur obtenu à partir de 45 gr. d'alliage de Raney ; ce réactif a été ajouté en 3 fois. L'opération a duré 8 h. 20' ; le volume d'hydrogène utilisé est de 2.760 cc correspondant à 90 % du volume nécessaire à la transformation de l'imine employée en méthyldécylamine $C_{10}H_{21}-NH-CH_3$ (fig. 16).

Le traitement du produit d'hydrogénation conduit à un chlorhydrate pesant 14 gr. ; l'amine qu'on en extrait, donne à la deuxième rectification le point d'ébullition de 224°-225° sous 772 $\frac{m}{m}$.

Son indice de réfraction est $n_D^{18} = 1,4386$.

Dosage d'azote (Kjeldahl).

1° Substance :	0,3121	SO_4H_2 N/5 =	8,75	soit N % :	7,85.
2° —	0,4548	—	13,25	—	8,16.
Calculé pour $C_{11}H_{25}N$:	N % : 8,17.				

La méthyldécylamine obtenue par hydrogénation de la décylidène-méthylamine au moyen du sodium et de l'alcool distille à 224° sous 775 $\frac{m}{m}$ et a pour indice de réfraction : $n_D^{18} = 1,4386$.

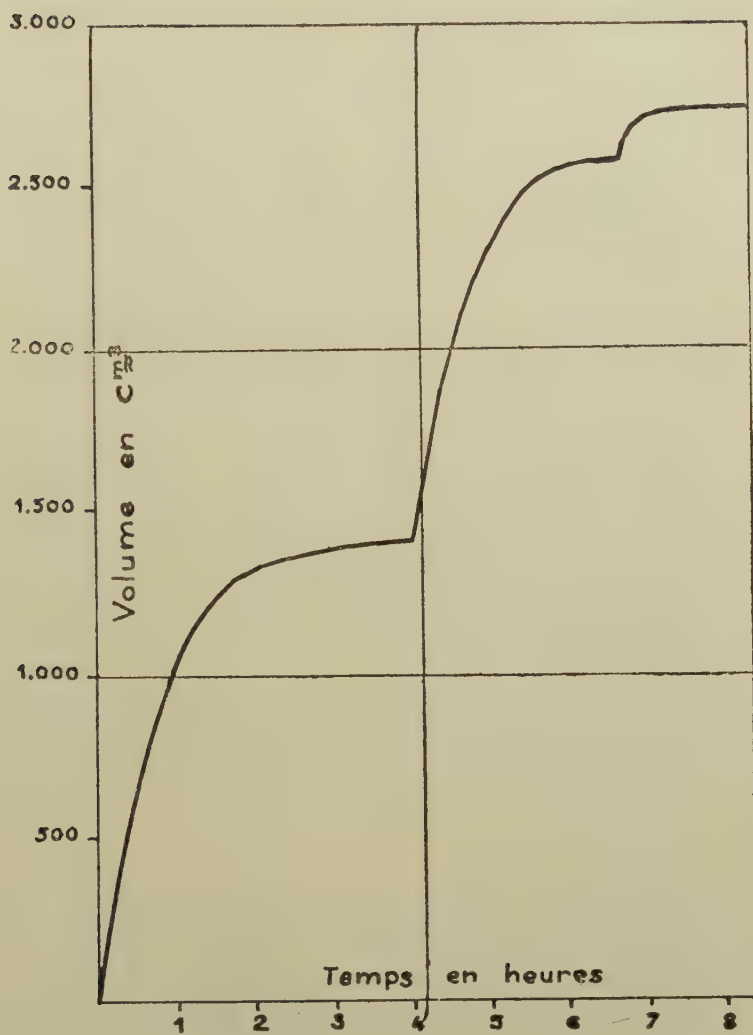


FIG. 16

II. Hydrogénation d'imine à fonction éthylénique

BUTYLIDÈNE-ALLYLAMINE.

Cette imine possédant une double liaison $C=C$ a été hydrogénée en présence d'un large excès de catalyseur en vue d'assurer éventuellement la saturation des deux doubles liaisons $C=N$ et $C=C$.

Il a été mis en œuvre pour l'hydrogénation de la butylidène-allylamine 54 gr. de ce produit en solution dans l'alcool et une quantité totale de nickel correspondant à 75 gr. d'alliage de Raney. Ce catalyseur a été ajouté par tiers, successivement, au cours de l'opération. L'absorption d'hydrogène est assez lente ; elle est à peu près arrêtée après 55 h. environ. Le régime de marche est indiqué par la courbe de la figure 17. La quantité totale d'hydrogène entré en combinaison correspond à 95 % de la quantité nécessaire pour la saturation complète des doubles liaisons de l'imine.

A ce moment le produit de la transformation est soumis à un ensemble de traitements dont le premier résultat consiste dans l'isolement par distillation sous la pression ordinaire, de deux fractions :

A) Eb. = 130° - 170° .

B) Eb. = 170° - 270° .

La fraction A après un nouveau tour de rectification conduit à un produit Eb. = 128° - 133° pesant 1 gr. 70, qu'on peut, d'après le résultat de son analyse, et la valeur de son indice de réfraction identifier à la propyl n-butylamine $C_4H_9-NH-C_3H_7$.

Dosage d'azote :

1° Substance :	0,1960	SO_4H_2 N/5 :	8,50, soit N % :	12,14.
2° —	0,1586	—	7, », —	12,36.

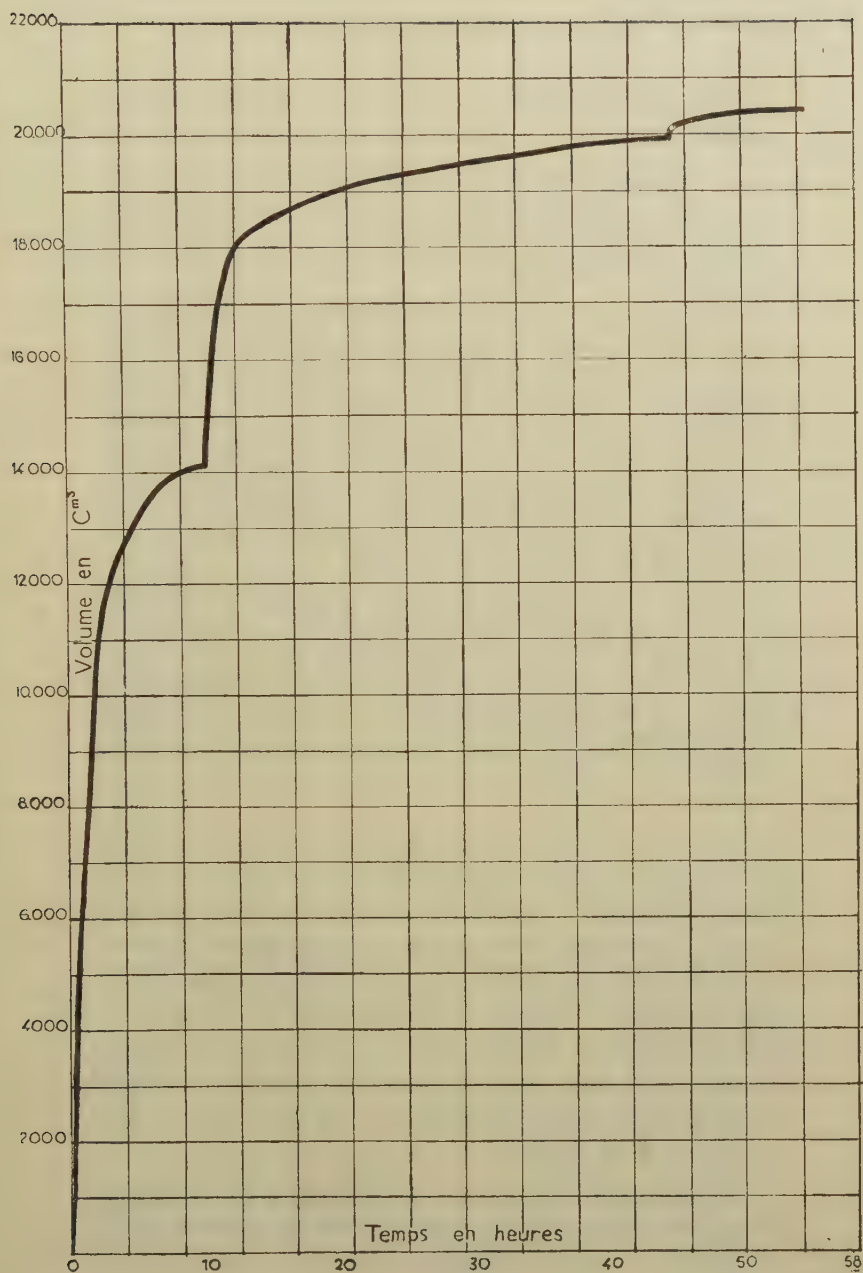


FIG. 17

Indice de réfraction :

$$n_D^{15} = 1.4164.$$

La propylbutylamine pure provenant de l'hydrogénation de la butylidène-propylamine distille à 132°-133°5, doit contenir N % 12,15 et a pour indice $n_D^{15} = 1.4162$.

La nature de composé saturé du produit d'hydrogénation catalytique a été confirmée de la façon suivante : ce composé a été transformé par ébullition avec l'anhydride acétique en un dérivé acétylé liquide $Eb_{13} = 108^\circ - 110^\circ$ (dérivé acétylé de la propylbutylamine vraie donne $Eb_{14} = 109^\circ - 110^\circ$) qui se comporte vis-à-vis du permanganate de potassium ainsi que vis-à-vis du brome comme un composé saturé.

Quant à la fraction B mentionnée plus haut, du poids de 17 gr. environ, sa température d'ébullition s'élève quand on la distille de 170° à 270° ; un produit semble se concentrer autour d'un point d'ébullition de 250° mais sans qu'on puisse l'obtenir à l'état de pureté.

On voit, d'après ce qui précède, que la méthode d'hydrogénation catalytique à l'aide du nickel de Raney, ne paraît pas être, sans modifications particulières, appropriée en vue de la saturation par l'hydrogène de la liaison $C=N$ des aldimines. La quantité de gaz qui semble entrer en réaction est, il est vrai, en général, voisine de la quantité théoriquement prévue pour ce cas, mais la proportion de l'amine secondaire isolée est de beaucoup inférieure à ce que cette indication permet de prévoir.

D'autre part, la fixation d'hydrogène est, relativement très lente ce qui implique, pour la réaction d'hydrogénation la possibilité de s'effectuer suivant des

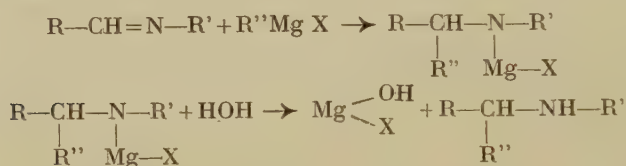
chemins différents, poursuivie avec des vitesses peu différentes. L'intervention éventuelle de cette alternative se trouverait en accord avec la formation d'un produit accessoire basique dont on peut, d'après les faits, présumer la présence et dont la production entraînerait une consommation d'hydrogène plus faible que celle qui est nécessaire pour la réaction : imine $\rightarrow$ amine secondaire. Cette dernière supposition se trouve corroborée par le fait que, dans aucun des cas examinés, la consommation de l'hydrogène n'a atteint exactement la valeur prévue théoriquement.

Cette étude démontre, en définitive, que, du point de vue qualitatif, l'action sur les aldimines étudiées, d'hydrogène gazeux activé par le nickel de Raney est la même que celle de l'hydrogène *naissant* fourni par l'alcool et le sodium quand il s'agit d'aldimines non éthyléniques ; si l'on soumet par contre à l'hydrogénation une aldimine éthylénique telle que la butyldène-allylamine, les deux liaisons $C=N$ et $C=C$, présentes dans la molécule, sont finalement saturées d'hydrogène.

CHAPITRE II

ACTION DES ORGANOHALOGENOMAGNÉSIENS
SUR LES ALDIMINES

Dans son premier mémoire sur les Aldimines acycliques L. HENRY (12) signale qu'il fait réagir les organomagnésiens sur ces composés. Aucune précision et aucune suite n'ont été données à ce travail. Ces expériences, dit cet auteur, doivent être réalisées dans le but de préparer des amines secondaires d'après le schéma :



La même année, BUSCH (71) a fait réagir l'iodure de méthyl-magnésium sur la benzyldène-aniline et a obtenu la méthylbenzylaniline. Plus tard, BUSCH et RINCK (72) en faisant réagir les magnésiens sur les benzyldène-anilines substituées, ont obtenu des amines du même type.

SHORT et WATT (73) ont étudié l'action des magnésiens sur les phénylimines des cétones..

Enfin, plus récemment, GRAMMATICAKIS (74) a étudié l'action des magnésiens sur les benzylimines.

Nous avons appliqué cette réaction de condensation des organomagnésiens avec les aldimines acycliques

dans le but d'obtenir des amines secondaires d'après la réaction indiquée plus haut.

Le mode opératoire que nous avons utilisé est le suivant :

Après avoir préparé le magnésien par la méthode habituelle on fait tomber goutte à goutte l'imine dans le réactif. La réaction ne se manifeste que dans le cas d'imines à faible poids moléculaire comme la butyldène-méthylamine. On perçoit alors un bruissement à chaque addition et l'éther entre en ébullition. Cette réaction se calme d'ailleurs très rapidement et devient si lente que les nouvelles affusions d'imine n'entraînent plus l'ébullition de l'éther.

Dans le cas des autres imines utilisées la réaction ne se manifeste plus par l'ébullition du liquide.

Après addition de l'imine, on chauffe pendant plusieurs heures. On décompose ensuite par la glace le produit de la réaction puis sans séparer la magnésie formée, on soumet à l'entraînement à la vapeur d'eau jusqu'à ce que le distillat ne soit plus alcalin.

Le liquide entraîné est additionné d'un large excès d'acide chlorhydrique, dans le but de salifier l'amine et d'hydrolyser l'imine non transformée.

La solution de chlorhydrate d'amine est concentrée par distillation dans le vide.

La dessiccation de l'extrait obtenu est achevée au bain-marie et le chlorhydrate d'amine obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool, puis traité en vue de l'isolement de l'amine formée au cours de la réaction.

Le rendement résultant de cette opération est en général mauvais. La réaction semble compliquée et donne lieu à la production de composés plus riches en azote que l'amine secondaire cherchée.

Nous avons même constaté, pour des imines à chaîne ramifiée provenant de l'aldéhyde isobutyrique que l'action des magnésiens ne fournissait l'amine attendue qu'en proportion très réduite.

Nous avons utilisé les magnésiens et les imines suivants :

Bromure d'éthyl-magnésium et butyldène-méthylamine.

Bromure de butyl-magnésium et butyldène-méthylamine.

Bromure de propyl-magnésium et butyldène-propylamine.

Bromure de propyl-magnésium et isobutyldène-propylamine.

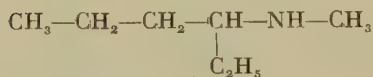
Bromure d'éthyl-magnésium et heptyldène-éthylamine.

Bromure de phényl-magnésium et isobutyldène-cyclohexylamine.

Bromure de phényl-magnésium et isobutyldène-benzylamine.

d, l, (N-MÉTHYL) AMINO-3 HEXANE

(*d, l, Méthylhexylamine-3*)



On prépare une solution de bromure d'éthyl-magnésium à partir de 120 gr. de bromure d'éthyle, 24 gr. de magnésium et 250 cc d'éther, puis on ajoute, peu à peu, 33 gr. de butyldène-méthylamine. La réaction est peu énergique.

Le produit obtenu est, ensuite, chauffé à l'ébullition à reflux pendant quatre à cinq heures.

La solution étherée finale est décomposée par l'eau glacée et le mélange obtenu contenant la magnésie provenant de l'hydrolyse du complexe magnésien est soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau. L'eau distillée entraîne de l'éther, l'amine qui a pris naissance et, éventuellement, l'imine qui n'a pas réagi. On ajoute à ce distillat un excès d'acide chlorhydrique puis on élimine par une nouvelle distillation l'éther et l'aldéhyde butyrique provenant de l'hydrolyse de l'imine. Ce résidu de distillation est évaporé à sec. On obtient ainsi le chlorhydrate de l'amine formée accompagné éventuellement de chlorhydrate de méthylamine pesant 20 gr. 50.

Ce produit est soumis à la cristallisation dans l'alcool. On arrive ainsi à un chlorhydrate. Ce sel décomposé par la soude fournit un liquide qu'on sèche sur la potasse. Soumis à la rectification, il fournit : une première fraction Eb. = 128°-130° (8 gr.), une deuxième fraction Eb. = 227°-229° (2 gr.).

La première fraction distillée à nouveau passe à 128°-128°5 sous 755 $\frac{m}{m}$. Elle représente, comme l'indique le dosage d'azote le (N-méthyl) amino-3 hexane.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	III	Calculé
Substance.	0,2955	0,2933	0,1867	pour
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé.	13,3	13,05	8,30	C ₇ H ₁₇ N
N %	12,60	12,46	12,45	12,15

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{15} = 1,4208.$$

Densités :

$$D_4^{15} = 0,7662$$

$$D_4^0 = 0,7791$$

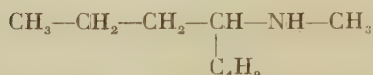
RM trouvée : 38,11

Calculée : 38,128

La fraction Eb. = 227°-229° donne à l'analyse les résultats de 13,16 ⁽¹⁾ et 13,68 % ⁽²⁾ d'azote. En raison du faible rendement obtenu, son étude n'a pas pu être poursuivie.

d, l, (N-MÉTHYL) AMINO-4 OCTANE

(d, l, Méthyl-octylamine-4)



Le bromure de butyl-magnésium est préparé à partir de 195 gr. de bromure de butyle, 35 gr. de magnésium et 350 cc. d'éther.

On ajoute ensuite 49 gr. de butylidène-méthylamine. Le mélange se fait sans grand dégagement de chaleur. On soumet ensuite à l'ébullition pendant trois à quatre heures. L'opération est poursuivie suivant le mode indiqué précédemment. On arrive ainsi à un chlorhydrate mixte que l'on fait cristalliser dans l'alcool absolu.

On obtient, après ce traitement, un sel hygroscopique qui, analysé, donne les résultats suivants :

		Calculé pour
Substance.	0,2450	CH ₃ NH ₂ ClH
ClAg trouvé	0,5173	
Cl %	52,23	52,51

La teneur en chlore indique que le sel analysé ainsi n'est autre que le chlorhydrate de monométhylamine. Les eaux-mères alcooliques obtenues ci-dessus retiennent un autre chlorhydrate très déliquescent. Celui-ci est recueilli puis décomposé par la soude et soumis à l'entraînement à la vapeur. L'amine liquide qu'on en

(1) Substance : 0,2416 SO₃H₂ N/5 = 11,35.
 (2) — 0,1484 — 7,25.

libère est purifiée par distillation et nouveau passage à l'état de chlorhydrate. Le sel purifié conduit finalement à une amine qui est rectifiée sous la pression ordinaire. On isole 3 fractions :

1° Eb. = 170°-190°.

2° Eb. = 190°-200°.

3° Au-dessus de 200°.

Les deux premières fractions, par redistillation méthodique conduisent à un produit : Eb. = 170°-173°, puis à 171°, (non corr.) sous 755 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. C'est l'amine attendue, le (N-méthyl) amino-4-octane (rendement : 14 %).

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2774	0,2415	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	9,40	8,60	
N %	9,49	9,97	9,77

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{14,5} = 1,4314.$$

Densités :

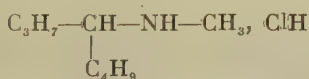
$$D_4^{14,5} = 0,7819$$

$$D_4^0 = 0,7933$$

RM trouvée : 47,45

Calculée : 47,36

Chlorhydrate :



Il est obtenu sous forme de tablettes hygroscopiques en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution étherée de l'amine.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,2040	$C_9H_{22}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé....	11,10	
Cl %	19,29	19,72

Le résidu 3 est distillé dans le vide. Il donne deux fractions :

1° Eb. = 82°-95° sous 32 $\frac{m}{m}$.

2° Eb. = 145°-150° sous 32 $\frac{m}{m}$.

La première, rectifiée à nouveau à la pression ordinaire, fournit 2 gr. 30 de liquide passant à 170°-173°, semblant identique à l'amine secondaire de même point d'ébullition, ce qui améliore ainsi le rendement et l'amène à 17 % environ.

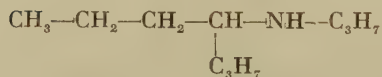
La deuxième, rectifiée sous pression normale, donne une nouvelle portion de liquide distillant à 250°-260° sans décomposition plus riche en azote que l'amine cherchée, donnant à l'analyse les résultats suivants :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

1° Substance :	0,1757	SO_4H_2 N/5 :	7,60	N % :	12,11.
2° —	0,1558	—	6,40	—	11,50.
3° —	0,2004	—	8,35	—	11,68.

(N-PROPYL) AMINO-4 HEPTANE

(Propylheptylamine-4)



Le bromure de propyl-magnésium est obtenu à partir de 123 gr. de bromo-1 propane, de 24 gr. de magnésium et de 250 cc d'éther.

On fait tomber, goutte à goutte, dans la solution éthérée 52 gr. de butylidène-propylamine en chauffant

légèrement ; la réaction est très molle et après un contact de vingt-quatre heures et un chauffage de quatre à cinq heures on laisse encore au repos jusqu'au lendemain.

Le produit magnésien de condensation est traité suivant le procédé indiqué plus haut. Après décomposition par l'eau, on retrouve une forte proportion de propylamine provenant de l'hydrolyse de l'imine qui n'est pas entrée en réaction.

On ne peut isoler comme produit de réaction que quelques grammes de liquide passant à la distillation à 182°-200°. On en extrait par nouvelle rectification l'amine secondaire cherchée qui bout à 182°-185° sous 755 $\frac{m}{m}$. Le rendement est faible.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).		Calculé pour
Substance.	0,1850	C ₁₀ H ₂₃ N
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé.	5,70	
N %	8,63	8,90

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{14} = 1.4314$$

Densité :

$$D_4^{14} = 0,7840$$

RM trouvée : 51,92

Calculée : 51,982

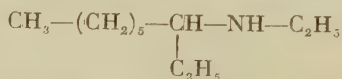
ACTION DU BROMURE DE PROPYL-MAGNÉSIUM
SUR L'ISOBUTYLIDÈNE-PROPYLAMINE

Le bromure de propyl-magnésium (préparé par action de 80 gr. de bromure de propyle, 16 gr. de magnésium et 180 cc d'éther), est mis à réagir dans les conditions

indiquées précédemment, avec 35 gr. d'isobutylidène-propylamine. Après les diverses opérations nécessaires, on n'isole qu'une quantité trop faible de l'amine secondaire cherchée pour faire une identification complète.

d, l, (N-ÉTHYL) AMINO-3 NONANE

(d, l, Ethylnonylamine-3)



Le bromure d'éthyl-magnésium est obtenu à partir de 70 gr. de bromure d'éthyle, 10 gr. de magnésium et 100 cc d'éther, et mis à réagir sur 28 gr. d'heptylidène-éthylamine.

Après décomposition du magnésien, entraînement à la vapeur d'eau, et neutralisation, on obtient seulement après cristallisation dans l'alcool 15 gr. de chlorhydrate.

Ce sel est décomposé par la soude et, après extraction au benzène le produit basique est séché et distillé dans le vide.

On recueille la partie passant à 110°-118° sous 27 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Le poids obtenu est 4 gr. Rendement : 12 %.

A la deuxième rectification l'amine bout à 206°-209° sous 755 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2209	0,1925	$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé . . .	6,2	5,15	
N %	7,85	7,49	8,17

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{15} = 1,4360.$$

Densité :

$$D_4^{15} = 0,7895$$

RM trouvée : 56,68

Calculée : 56,60

*ACTION DU BROMURE DE PHÉNYL-MAGNÉSIUM
SUR L'ISOBUTYLIDÈNE-CYCLOHEXYLAMINE*

Le bromure de phényl-magnésium, obtenu à partir de 80 gr. de bromobenzène, 12 gr. de magnésium et 240 cc d'éther, est mis à réagir sur 34 gr. d'isobutylidène-cyclohexylamine. Après traitement approprié, on isole un chlorhydrate en lamelles nacrées, pesant 15 gr.

Dosage de chlore :

		Calculé pour $C_6H_{11}NH_2, ClH$	Calculé pour $C_{16}H_{26}NCl$
Substance.	0,1535		
NO_3Ag N/10 utilisé. . .	10,95		
Cl %	25,29	26,14	13,23

Le sel qui cristallise dans ces conditions est formé surtout de chlorhydrate de cyclohexylamine.

Le reste de la solution décomposé par la soude donne une amine que l'on entraîne à la vapeur. Après neutralisation et évaporation à sec, le sel obtenu recristallisé dans l'alcool, possède la même composition que le précédent.

Tous ces cristaux réunis, décomposés par la soude, fournissent un liquide qui, séché sur potasse, bout à 133° sous pression normale, et a été identifié avec la cyclohexylamine de départ.

On peut donc conclure que dans les conditions de l'expérience le bromure de phényl-magnésium ne réagit pas, ou tout au moins réagit d'une façon très faible sur l'isobutylidène-cyclohexylamine pour fournir l'amine secondaire attendue.

*ACTION DU BROMURE DE PHÉNYL-MAGNÉSIUM
SUR L'ISOBUTYLIDÈNE-BENZYLAMINE*

Le bromure de phényl-magnésium est obtenu à partir de 98 gr. 5 de bromure de phényle, 15 gr. de magnésium et 300 cc. d'éther. On ajoute 38 gr. d'isobutylidène-benzylamine en opérant comme il a été indiqué.

Après entraînement à la vapeur on reprend par l'acide chlorhydrique, évapore à sec et fait recristalliser dans l'alcool. On obtient 19 gr. de chlorhydrate qui est analysé :

<i>Dosage de chlore :</i>		Calculé pour	Calculé pour
Substance.	0,2463	$C_6H_5-CH_2-NH_2, ClH$	$C_{17}H_{22}NCl$
NO_3Ag N/10 utilisé.	16,60		
Cl %	23,89	24,68	12,85

Ces cristaux sont donc surtout constitués par du chlorhydrate de benzylamine.

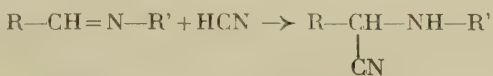
La solution mère des cristaux distillée pour séparer l'alcool, est reprise par la soude, pour libérer l'amine qu'on entraîne à la vapeur d'eau. Après neutralisation, évaporation à sec, et cristallisation dans l'alcool, on obtient un chlorhydrate qui a la même composition que le précédent.

La réaction du bromure de phényl-magnésium sur l'isobutylidène-benzylamine ne peut donc se faire dans les conditions normales pour donner l'amine secondaire attendue, ou tout au moins avec un rendement extrêmement faible.

CHAPITRE III

ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE
SUR LES ALDIMINES
PRÉPARATION DE NITRILES α -AMINÉS

L. HENRY (12) a montré que les aldimines réagissent facilement sur l'acide cyanhydrique pour engendrer, suivant un mécanisme analogue à celui de la formation des cyanhydrines à partir des aldéhydes, des α -amino-nitriles. La réaction peut être représentée de la manière suivante :



Un atome d'hydrogène se porte sur l'atome d'azote de l'imine et le groupement $\text{C}=\text{N}$ sur l'atome de carbone qui participait à la liaison $\text{C}=\text{N}$.

HENRY a obtenu ainsi en particulier les amino-nitriles qui dérivent de l'éthylidène-éthylamine, de la propylidène-propylamine et de l'éthylidène-isobutylamine.

DELÉPINE (17) dans la suite a pu reproduire d'autres α -amino-nitriles par l'action de l'acide cyanhydrique sec sur l'éthylidène-éthylamine et sur l'éthylidène-isoamylamine.

Des amino-nitriles du même groupe ont été obtenus aussi suivant des variantes de la méthode indiquée par TIEMANN et PIEST (75) en faisant réagir sur l'imine à transformer le cyanure de potassium en présence d'acide chlorhydrique.

MILLER et PLÖCHL (76) se contentèrent de mettre en contact les générateurs d'une imine, c'est-à-dire un aldéhyde et une amine primaire avec l'acide cyanhydrique ; ils opéraient dans l'éther.

KNOEVENAGEL (77) de son côté, a pu, de façon générale, instituer un procédé simple : il a observé la formation des α -amino-nitriles en faisant réagir le cyanure de potassium sur le mélange du dérivé bisulfite d'un aldéhyde et d'une amine primaire.

Nous avons appliqué cette réaction d'addition à un certain nombre des aldimines préparées par nous. Le mode opératoire a consisté à produire de l'acide cyanhydrique gazeux, d'ailleurs incomplètement desséché, puis à le conduire à cet état dans un récipient refroidi où il se condensait en présence de l'imine qu'on y avait introduite en premier lieu.

L'acide cyanhydrique utilisé a été préparé par action de l'acide sulfurique sur le cyanure de potassium purifié par cristallisation dans l'alcool à 85°.

Appareillage.

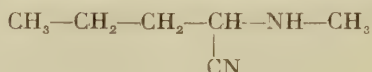
Ballon d'un litre contenant de l'acide sulfurique à 50 % et dont le bouchon porte un tube de sûreté en S, une ampoule à brome et une colonne à distillation ; celle-ci se continue par un réfrigérant descendant en rapport avec un tube à entonnoir muni d'une boule de sûreté pour éviter toute absorption. Ce tube plonge dans l'imine mise en réaction, elle-même placée dans un ballon refroidi par l'eau froide. Ce ballon est muni d'un bouchon portant, d'une part, le tube d'arrivée de l'acide cyanhydrique, de l'autre, un tube assez long permettant d'évacuer les vapeurs de ce dernier composé.

Pour effectuer une opération, on chauffe le ballon contenant l'acide sulfurique en faisant tomber peu à

peu au moyen de l'ampoule à brome la solution concentrée de cyanure de potassium qui y a été préalablement introduite.

Le chauffage est réglé de façon qu'un thermomètre dont est munie la colonne à distiller marque environ 30°. L'acide cyanhydrique gazeux ainsi produit est suffisamment sec ; il se liquéfie dans le ballon contenant l'imine. La réaction est quelque peu exothermique, mais le refroidissement par l'eau suffit à assurer le maintien d'une température moyenne. On agite de temps en temps à la main.

Le ballon est pesé avant et après réaction ; dans tous les cas on s'est assuré que l'augmentation de poids correspond à un large excès par rapport au poids théorique de la quantité d'acide cyanhydrique employé. Cet excès est éliminé facilement en l'évaporant avec les précautions requises. Le produit de réaction obtenu est ensuite séché sur le carbonate de potassium ou le sulfate de sodium anhydres, puis soumis à la distillation ; ce dernier traitement permet d'isoler à l'état de pureté l'amino-nitrile qui a pris naissance. Les rendements obtenus sont généralement bons quand on met en œuvre des imines de poids moléculaire moyen ; ils sont un peu moins bons quand on part d'une imine à poids moléculaire relativement élevé parce que l'amino-nitrile qui en dérive peut dans ce cas se décomposer partiellement au cours de sa rectification.

d, l, (N-MÉTHYL) AMINO-2 PENTANE NITRILE*(d, l, α-méthylamino valéronitrile)*

Ce composé est obtenu en traitant par l'acide cyanhydrique, 22 gr. 5 de butylidène-méthylamine. L'opération est arrêtée quand le gaz n'est plus absorbé. L'augmentation de poids est de 17 gr. (théorie 7 gr. 1). Après élimination de l'excès de gaz cyanhydrique, le produit de la réaction est extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur le carbonate de potassium, puis soumise à la rectification. On recueille la portion passant vers 70° sous 11-12 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$; elle pèse 23 gr. (rendement 77 %).

La deuxième rectification donne un liquide un peu huileux, bouillant à 74° sous 14 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$, à 75° sous 16 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ et 166°-167° sous la pression normale (temp. non corr.) sans décomposition.

Analyse :

Combustion :

	I
Substance.	0,4535
CO ₂ trouvé	1,0534
OH ₂ trouvée	0,4444

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II
Substance.	0,1941	0,1674
SO ₄ H ₂ N/5 utilisé.	17,25	15, »

D'où en centièmes :

	I	II	Calculé pour C ₆ H ₁₂ N ₂
C.	63,38		64,24
H.	10,96		10,78
N.	24,89	25,09	24,97

Cryoscopie :

Substance : 0,2495	Poids de C ₆ H ₆ : 15,6143.
Δt=0°71	M=114
	Calculée : 112.

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{14} = 1,4362$$

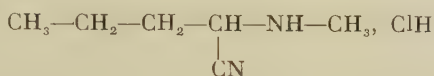
Densités :

$$D_4^{14} = 0,8772$$

$$D_4^0 = 0,8882$$

RM trouvée : 33,44.

Calculée : 33,328.

Chlorhydrate :

Ce sel préparé au moyen de gaz chlorhydrique sec agissant sur une solution étherée de l'amino-nitrile forme des aiguilles.

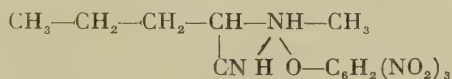
Dosage de chlore :

Substance.	0,1809
NO ₃ Ag N/10 utilisé....	12,10
Cl %	23,71

Calculé pour



23,85

Picrate :

0 gr. 50 d'amino-nitrile dissous dans 10 cc. de benzène est traité par un excès de solution benzénique saturée d'acide picrique. Le précipité jaune formé est recueilli et mis à cristalliser dans l'alcool absolu.

Ce picrate se présente en paillettes jaunes se décomposant vers 103°.

Analyse :

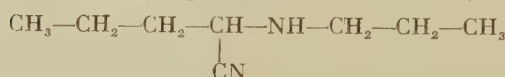
On dose l'acide picrique combiné par la méthode indiquée par GAUTIER (78). Un poids connu de picrate est dissous dans très peu d'eau, puis on ajoute 2 cc d'acide chlorhydrique. L'acide picrique libéré est extrait à l'éther additionné d'éther de pétrole.

Les solutions étherées sont réunies puis évaporées à sec, dans un cristalliseur taré, dans le vide sulfurique ; l'acide picrique ainsi isolé est pesé.

Substance.	0,3160	Calculé pour
Acide picrique trouvé ..	0,2106	$C_{12}H_{15}O_7N_5$
Acide picrique %	66,64	67,12

d, l, (N-PROPYL) AMINO-2 PENTANE NITRILE

(*d, l, α -propylamino valéronitrile*)



On fait arriver 10 gr. d'acide cyanhydrique dans 32 gr. de butylidène-propylamine dans les conditions indiquées. Le produit de la réaction après traitement fournit 35 gr. d'amino-nitrile distillant à 88°-92° sous 17 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ (rendement : 88 %).

L'amino-nitrile pur est un liquide incolore, peu odorant, légèrement huileux $Eb_{17}=89^\circ-91^\circ$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance,	0,2509	0,1404	$C_8H_{16}N_2$
SO_4H_2 N/5 utilisé . . .	17,90	10,15	
N %	19,98	20,25	19,98

Cryoscopie :

Substance : 0,3063	Poids de C_8H_6 : 15,9416
$\Delta t=0^\circ68$	Calculé : 140

M=144

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{15}=1,4384.$$

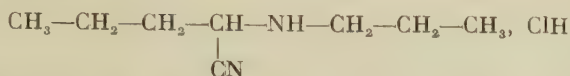
Densités :

$$D_4^{15}=0,8597$$

$$D_4^0=0,8707$$

RM trouvée : 42,84

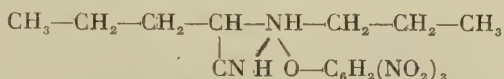
Calculée : 42,564

Chlorhydrate :

Ce sel a été préparé suivant le procédé indiqué plus haut. Il cristallise de l'alcool en aiguilles.

Dosage de chlore :

		Calculé pour
Substance.	0,1075	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$
$\text{NO}_3\text{Ag N/10}$ utilisé. . . .	6,15	
Cl %	20,28	20,06

Picrate :

Obtenu comme le précédent picrate, ce sel forme des lamelles jaunes fondant vers 98° (Bloc Maquenne) avec décomposition.

Analyse :

Dosage de l'acide picrique combiné :

		Calculé pour
Substance.	0,2415	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_5$
Acide picrique trouvé. . . .	0,1488	
Acide picrique %	61,61	62,03

HYDROLYSE PAR L'ACIDE SULFURIQUE

Des nitriles analogues ont déjà été hydrolysés dans le but de les transformer soit en amides, soit en acides correspondants.

TIEMANN et PIEST (75), MILLER et PLÖCHL (76) avaient employé dans ce but soit l'acide sulfurique, soit l'acide chlorhydrique. DELÉPINE (17) indique avoir recouru à l'acide sulfurique en solution concentrée dans l'alcool.

La méthode que nous avons utilisée est la suivante : l'amino-nitrile est chauffé avec précaution en présence de trois fois son poids d'acide sulfurique dilué (SO_4H_2 : 3 vol ; OH_2 : 2 vol.), jusqu'à commencement de réaction. Celle-ci se produit avec ébullition et quand elle se modère, on continue à chauffer pendant quelque temps pour maintenir l'ébullition. Le produit de la réaction est ensuite additionné d'eau, on neutralise à la phtaléine par l'eau de baryte. S'il y a excès de baryte, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique dilué jusqu'à cessation de précipité. Après séparation du sulfate de baryum, on évapore à sec et fait cristalliser le résidu d'évaporation dans l'eau.

d, l, (N-PROPYL) AMINO-2 PENTANOIQUE

(d, l, Acide α -propylamino valérique)



On l'obtient en suivant le mode opératoire indiqué plus haut : 12 gr. de nitrile sont traités à chaud par 36 gr. d'acide sulfurique dilué. L'amino-acide isolé pèse 5 gr (rendement : 37 % environ).

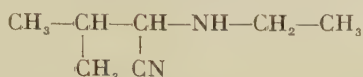
Après recristallisation dans l'eau, cet amino-acide se présente en cristaux tabulaires un peu solubles dans l'alcool, le benzène bouillant, insolubles dans l'éther, se sublimant sans fondre vers 200° .

Analyse :

Dosage d'azote.

	I	II	III	Calculé pour
Substance.	0,1267	0,1642	0,1611	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé.	3,85	5,05	5,10	
N %	8,51	8,61	8,86	8,79

d, l, (N-ÉTHYL) AMINO-2 MÉTHYL-3 BUTANE NITRILE
 (d, l, α -éthylamino isovaléronitrile)



La préparation a été réalisée au moyen de 66 gr. d'isobutylidène-éthylamine. Celle-ci a absorbé 23 gr. d'acide cyanhydrique (quantité théorique 18 gr.).

Après traitement et distillation on recueille 71 gr. de produit passant à 74° sous 16 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ (rendement : 84 %).

Rectifié une deuxième fois, l'amino-nitrile cherché est un liquide incolore bouillant à 72° sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1381	0,1274	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	11,15	10,10	
N %	22,61	22,21	22,20

Cryoscopie :

Substance : 0,2260	Poids de C_6H_6 : 15,6543
$\Delta t = 0^{\circ}58$	M = 126
	Calculée : 126

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{15} = 1,4351.$$

Densités :

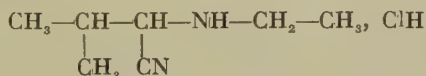
$$D_4^{15} = 0,8640$$

$$D_4^0 = 0,8767$$

RM trouvée : 38,11

Calculée : 37,946

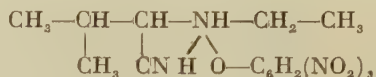
Chlorhydrate :



Il cristallise de l'alcool en fines aiguilles.

Dosage de chlore :

Substance.	0,1085	Calculé pour $C_7H_{15}N_2Cl$
NO_3Ag N/10 utilisé.	6,65	
Cl %	21,73	21,79

Picrate :

Il est obtenu comme le précédent, il cristallise en lamelles jaunes fondant vers 108° (décomp.).

**d, l, (N-ISOPROPYL) AMINO-2 MÉTHYL-3 BUTANE
NITRILE**

(*d, l, α-isopropylamino isovaléronitrile*)



Cet amino-nitrile est obtenu en traitant 42 gr. d'isobutylidène-isopropylamine par l'acide cyanhydrique. 17 gr. de ce gaz sont absorbés en fin de réaction (quantité théorique 10 gr.).

On isole finalement 43 gr. de produit bouillant à 74° sous 14 $\frac{m}{m}$ (rendement : 82 %).

Rectifié une deuxième fois le nitrile bout à 74° sous 14 $\frac{m}{m}$, à 73° sous 13 $\frac{m}{m}$. C'est un liquide incolore à faible odeur de menthe.

*Analyse :***Semi-microcombustion.**

	I	II
Substance.	0,02665	0,02460
CO_2 trouvé	0,06704	0,06121
OH_2 trouvée	0,02737	0,02491

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II
Substance.	0,2138	0,1890
SO_4H_2 N/5 utilisé.	15,25	13,55

D'où en centièmes :	I	II	Calculé pour $C_8H_{16}N_2$
C.	68,61	67,90	68,51
H.	11,49	11,33	11,50
N.	19,98	20,08	19,98

Cryoscopie :

Substance : 0,2276

Poids de C_6H_6 : 13,9727 $\Delta t = 0^{\circ}60$

M = 138

Calculée : 140

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

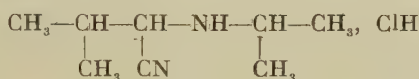
 $n_D^{15} = 1,4338$.

Densités :

 $D_4^{15} = 0,8523$ $D_4^0 = 0,8642$

RM trouvée : 42,81.

Calculée : 42,56

Chlorhydrate :

Préparé suivant le procédé déjà indiqué ce sel cristallise en aiguilles.

Dosage de chlore :

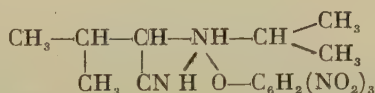
Substance. 0,1160

Calculé pour

 NO_3Ag N/10 utilisé. 6,65 $C_8H_{17}N_2Cl$

Cl % 20,32

20,06

Picrate :

Ce sel se forme par précipitation d'une solution benzénique de l'amino-nitrile au moyen d'une solution benzénique d'acide picrique.

Il fond vers 104° (Bloc Maquenne) avec décomposition.

Analyse :

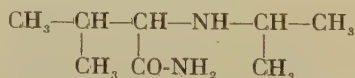
Dosage de l'acide picrique.		Calculé pour
Substance.	0,3148	$C_{14}H_{19}O_7N_5$
Acide picrique trouvé..	0,1972	
Acide picrique %.....	62,64	62,03

HYDROLYSE PAR L'EAU OXYGÉNÉE

RADZIEWSKI (79) a montré, en 1885, que l'action de l'eau oxygénée, en milieu faiblement alcalin, sur certains nitriles, détermine leur transformation en amides. Le mode d'action de ce réactif se traduit, en gros, par la simple addition d'une molécule d'eau, mais il est probable que cet effet n'est que le terme final d'un processus plus compliqué de réaction. Comme nous n'avions pas observé au cours de l'hydratation des α -amino-nitriles par l'acide sulfurique ainsi que le cas se présente souvent, la formation d'amide comme produit intermédiaire, il nous a paru intéressant d'appliquer la réaction à l'eau oxygénée en vue d'arriver au composé primaire de cette hydratation.

d, l, (N-ISOPROPYL) AMINO-2 MÉTHYL-3**BUTANAMIDE**

(d, l, [*N-isopropyl*] amino-1 carbonamide-1 méthyl-2 propane)



1 gr. 80 de (N-isopropyl) amino-2 méthyl-3 butane nitrile est additionné de 50 cc. d'eau oxygénée à 110 vol. neutralisée par la soude.

Le nitrile surnage d'abord, puis, après quelques minutes d'agitation se solidifie sous forme d'une masse cristalline. On essore rapidement et sèche sur porce-

laine poreuse ; ce produit semble se sublimer dès la température ordinaire. Le poids est de 1 gr. 20 (rendement 60 %).

Cette amide cristallise dans l'éther de pétrole, se dépose sous forme d'aiguilles solubles dans le benzène et fondant à 37°5-38° au bloc Maquenne en se sublimant.

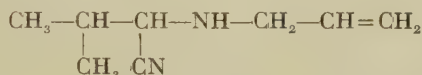
Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1016	0,0737	$C_8H_{18}ON_2$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	6,35	4,60	
N %	17,51	17,48	17,70

d, l, (N-ALLYL) AMINO-2 MÉTHYL-3 BUTANE NITRILE

(d, l, α -allylamino isovaléronitrile)



En traitant 53 gr. d'isobutylidène-allylamine par l'acide cyanhydrique, on lui fait absorber 20 gr. de ce gaz (théorie 12 gr. 8). Après traitement convenable, on recueille 50 gr. de produit passant à la distillation à 86°-87° sous 17 $\frac{m}{m}$ (rendement : 76. %). Rectifié à nouveau, l'amino-nitrile bout à 85° sous 14 $\frac{m}{m}$.

C'est un liquide incolore, un peu huileux.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2316	0,2310	$C_8H_{14}N_2$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	16,45	16,65	
N %	19,89	20,19	20,27

Cryoscopie :

Substance : 0,3645	Poids de C_6H_6 : 12,1287
$\Delta t = 1^{\circ}09$	Calculée : 138
M = 140	

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$$n_D^{15,5} = 1,4516.$$

Densités :

$$D_4^{15,5} = 0,8822$$

$$D_4^0 = 0,8944$$

RM trouvée : 42,18.

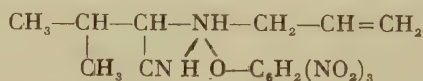
Calculée : 42,097.

Chlorhydrate :

Préparé comme les précédents, ce sel se présente en cristaux lamellaires.

Dosage de chlore :

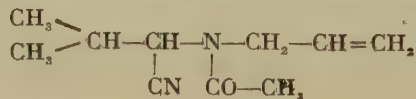
Substance.	0,1075	Calculé pour
NO ₃ Ag N/10 utilisé.	6,25	C ₈ H ₁₅ N ₂ Cl
Cl %	20,61	20,29

Picrate :

La cristallisation dans l'alcool fournit des paillettes jaunes fondant vers 117° en se décomposant (bloc Maquenne).

*Analyse :***Dosage de l'acide picrique.**

Substance.	0,4555	Calculé pour
Acide picrique trouvé.	0,2827	C ₁₄ H ₁₇ O ₇ N ₅
Acide picrique %	62,06	62,37

Dérivé acétylé du nitrile α-allylaminoisovalérique :

On fait bouillir, pendant 3 heures, 4 gr. d'aminonitrile additionné de 16 gr. d'anhydride acétique. L'excès d'anhydride est ensuite décomposé par une solution de carbonate de sodium. Le dérivé obtenu extrait au moyen d'éther et rectifié, bout à 145°-146° sous 13 $\frac{m}{m}$. Il réduit la solution alcaline de permanganate et décolore le brome, ce qui indique que la double liaison C=C de l'imine primitive s'est maintenue sans modification au cours des transformations successives.

d, l, (N-ISOAMYL) AMINO-2 BUTANE NITRILE

(d, l, α -isoamylamino butyronitrile)



L'action de l'acide cyanhydrique sur 38 gr. de propylidène-isoamylamine, donne lieu à une absorption de 25 gr. de ce gaz (théorie 8 gr.). Après traitement approprié et distillation, on recueille 27 gr. de produit bouillant à 100°-105° sous 16 $\frac{m}{m}$ (rendement 59 % environ).

Une deuxième rectification donne pour le nitrile α -isoamylamino-n-butyrique

$$\text{Eb}_{27} = 112^\circ - 114^\circ, \text{Eb}_{15} = 99^\circ - 100^\circ$$

en se décomposant légèrement.

Analyse.

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2490	0,2310	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	15,40	14,05	
N %	17,32	17,04	18,16

Le déficit sur le chiffre d'azote trouvé comparative-ment faible par rapport au chiffre théorique semble devoir être impliqué au fait que le nitrile se décompose

légèrement à la distillation dans le vide même sous une pression voisine de 15 $\frac{m}{m}$. A partir de la teneur de 9 atomes de carbone par molécule ces composés deviennent moins stables.

Cryoscopie :

Substance : 0,3980

Poids de C_8H_8 : 15,4326

$\Delta t = 0^{\circ}85$

M = 154

Calculée : 154

Constantes physiques :

Indice de réfraction :

$n_D^{16} = 1,4410$.

Densités :

$D_4^{16} = 0,8553$

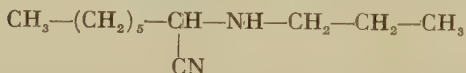
$D_4^0 = 0,8677$

RM trouvée : 47,68.

Calculée : 47,182.

d, l, (N-PROPYL) AMINO-2 OCTANE NITRILE

(d, l, α -propylamino caprylonitrile)



55 gr. d'heptylidène-propylamine ont été soumis à l'action de l'acide cyanhydrique dont 10 gr. ont été absorbés (théorie 9,5) ; le mélange en réaction noircit.

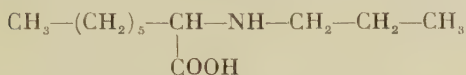
Après traitement approprié et distillation on isole 50 gr. d'amino-nitrile bouillant à 128° - 131° , sous 15-16 $\frac{m}{m}$.

Une deuxième rectification donne $E_{b_{15}} = 125^{\circ}$ - 128° avec décomposition, ainsi que le montre le pourcentage trop faible en azote et laisse un abondant résidu.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,2162	0,3538	$C_{11}H_{22}N_2$
SO_4H_2 N/5 utilisé. . .	10,95	18,50	
N %	14,18	14,64	15,36

d, l, (N-PROPYL) AMINO-2 OCTANOÏQUE*(d, l, Acide α -propylaminocaprylique)*

Le nitrile, tel que le donne la distillation, hydraté suivant la méthode indiquée, par l'acide sulfurique, se transforme en l'amino-acide correspondant. C'est un composé solide cristallisé dans l'eau, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Analyse :

Dosage d'azote (Kjeldahl).

	I	II	Calculé pour
Substance.	0,1289	0,1105	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$
SO_4H_2 N/5 utilisé...	3,30	2,75	
N %	7,17	6,97	6,95

CONCLUSIONS

L'ensemble des recherches que nous venons d'exposer relativement aux aldimines, dérivées des aldéhydes acycliques, à leur préparation, aux conditions de leur altération spontanée, de leurs transformations sous l'influence de réactifs hydrogénants, de composés organomagnésiens, de l'acide cyanhydrique, permettent de formuler les remarques suivantes :

1° L'obtention des aldimines par simple mise en contact d'un aldéhyde acyclique et d'une amine primaire est une réaction qui ne présente pas de difficulté ; il semble toutefois préférable pour la conduite de l'opération et pour son rendement de n'employer que des produits secs. L'isolement de l'imine qui en résulte ne peut être fait que par la voie de la distillation fractionnée. Ce mode de traitement n'est malheureusement pas exempt d'inconvénients : le chauffage prolongé en effet n'est pas sans altérer le composé soumis à la rectification, particulièrement quand il s'agit des premiers termes de la série des aldimines.

2° Des aldimines contenant dans leur molécule une liaison éthylénique ont pu être préparées par deux procédés : soit en faisant réagir un aldéhyde sur une amine à fonction éthylénique, soit un aldéhyde éthylénique sur une amine saturée. Les composés auxquels on parvient par ces deux voies ne possèdent une stabilité marquée que lorsque le poids moléculaire en devient relativement élevé, comme c'est le cas pour

la butyridène-allylamine, l'isobutyridène-allylamine, l'heptylidène-allylamine, d'une part, la crotonylidène-propylamine et la crotonylidène-isopropylamine d'autre part. La tentative a de plus été faite de préparer une aldimine diénique, la crotonylidène-allylamine, mais celle-ci n'a pu être obtenue dans un état de pureté suffisant.

3° Un certain nombre d'autres aldimines ont été préparées dans un but de comparaison à partir des aldéhydes acycliques saturés que l'on a opposés à la cyclohexylamine ainsi qu'à la benzylamine.

4° Les diverses aldimines étudiées sont caractérisées par leur instabilité. Celle-ci est particulièrement prononcée pour les aldimines à chaîne normale de faible poids moléculaire, elle s'atténue ensuite chez les homologues supérieurs, mais sans que ce caractère disparaisse complètement.

Si par contre on considère les aldimines dont la formule présente des ramifications, on peut dire qu'elles sont des produits plus stables. La chose se manifeste d'une façon particulièrement nette pour les aldimines qui ont été préparées, soit avec un aldéhyde à chaîne ramifiée, aldéhydes isobutyrique et méthylnonylacétique, soit avec une amine ramifiée comme l'isopropylamine. On constate cette particularité, par exemple, chez l'isobutyridène-méthylamine et l'éthylidène-isopropylamine.

Il en est également ainsi chez les dérivés de la cyclohexylamine où l'atome d'azote porte en somme une ramification.

La présence d'une liaison éthylénique, et a fortiori de deux, détermine un accroissement notable de l'instabilité, de même que pour les dérivés de la benzylamine.

5° La nature exacte du phénomène que constitue l'altération des aldimines n'a pas pu être reconnue de façon exacte. Il semble cependant que l'on puisse dire à cet égard qu'il ne s'agit pas ici d'une polymérisation. Les diverses recherches entreprises en vue d'isoler le produit éventuel d'une telle transformation sont restées sans résultat.

6° L'altération visible des aldimines s'accompagne d'une modification continue de deux de leurs propriétés physiques les plus simples : la densité et l'indice de réfraction ; il faut y ajouter que la teneur pour cent en azote ainsi que le poids moléculaire subissent aussi des changements. La densité, l'indice de réfraction, le poids moléculaire augmentent tandis que le pourcentage en azote diminue.

Etant donné que les valeurs numériques de la densité et de l'indice de réfraction des aldimines en voie de transformation spontanée, augmentent de façon progressive, il a été possible, en enregistrant à des instants successifs les chiffres trouvés pour l'indice de réfraction d'une imine donnée, de tracer grâce à eux une courbe caractéristique de l'altération de cette aldimine en fonction du temps.

On obtient donc ainsi au moyen des indices de réfraction une représentation figurée de la vitesse d'altération globale des aldimines, susceptible de permettre des comparaisons. En ce qui concerne l'interprétation des résultats fournis par les déterminations des poids moléculaires cryoscopiques des mêmes composés et de leur teneur en azote, qui varient au cours de l'altération envisagée, on ne peut que conclure à ce sujet au peu de probabilité d'une polymérisation.

7° On a pu déterminer les réfractions moléculaires de beaucoup d'entre les imines obtenues ; l'examen

d'ensemble des valeurs trouvées permet de fixer l'incrément dû à la double liaison $C=N$ pour les différents cas étudiés.

8° Diverses aldimines ont été soumises à l'action hydrogénante du sodium en présence de l'alcool absolu. Elles fournissent ainsi aisément les amines secondaires avec un rendement qui rend la méthode intéressante.

Des essais du même ordre faisant intervenir l'hydrogène en présence de nickel activé de Raney conduisent à des résultats analogues mais de rendement moins avantageux.

Il est à noter que les aldimines, dont la molécule renferme en même temps que la double liaison $C=N$ une liaison éthylnique vraie ne fixe que deux atomes d'hydrogène sur la liaison $C=N$ sans modification de l'insaturation éthylnique sous l'action de l'hydrogène naissant, tandis que la méthode catalytique déjà indiquée assure une saturation complète.

9° L'addition des réactifs organo-magnésiens à la double liaison $C=N$ se montre le plus souvent une réaction paresseuse.

10° Par contre, la double liaison $C=N$ additionne facilement les éléments de la molécule d'acide cyanhydrique avec production d'un α -amino-nitrile. Diverses aldimines ont permis de préparer un certain nombre de composés de cette classe dont les propriétés essentielles ont été définies.

11° Au cours de ce travail nous avons pu obtenir les composés suivants. Ceux qui sont précédés d'un astérisque ne semblent pas avoir été obtenus avant nous.

ALDIMINES

(N-MÉTHYL) ÉTHANIMINE (1)	(Ethylidène-méthylamine)
(N-ÉTHYL) ÉTHANIMINE	(Ethylidène-éthylamine)
(N-PROPYL) ÉTHANIMINE	(Ethylidène-propylamine)
* (N-ISOPROPYL) ÉTHANIMINE	(Ethylidène-isopropylamine)
* (N-BUTYL) ÉTHANIMINE	(Ethylidène-butylamine)
(N-MÉTHYL) PROPANIMINE	(Propylidène-méthylamine)
(N-ÉTHYL) PROPANIMINE	(Propylidène-éthylamine)
(N-PROPYL) PROPANIMINE	(Propylidène-propylamine)
* (N-BUTYL-2) PROPANIMINE	(Propylidène-butylamine-2)
* (N-ISOAMYL) PROPANIMINE	(Propylidène-isoamylamine)
(N-MÉTHYL) BUTANIMINE	(Butylidène-méthylamine)
* SON DÉRIVÉ BISULFITIQUE (1)	
(N-ÉTHYL) BUTANIMINE	(Butylidène-éthylamine)
* SON DÉRIVÉ BISULFITIQUE (1)	
* SON IODOMÉTHYLATE	
(N-PROPYL) BUTANIMINE	(Butylidène-propylamine)
* (N-ISOPROPYL) BUTANIMINE	(Butylidène-isopropylamine)
* (N-ISOAMYL) BUTANIMINE	(Butylidène-isoamylamine)
(N-MÉTHYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE	(Isobutylidène-méthylamine)
(N-ÉTHYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE	(Isobutylidène-éthylamine)
(N-PROPYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE	(Isobutylidène-propylamine)
* (N-ISOPROPYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE	(Isobutylidène-isopropylamine)
* (N-BUTYL-2) MÉTHYL-2 PROPANIMINE	(Isobutylidène-butylamine-2)
* (N-MÉTHYL) HEPTANIMINE	(Heptylidène-méthylamine)
* (N-ÉTHYL) HEPTANIMINE	(Heptylidène-éthylamine)
* SON IODOMÉTHYLATE	
(N-PROPYL) HEPTANIMINE	(Heptylidène-propylamine)
* SON IODOMÉTHYLATE	
* (N-ÉTHYL) OCTANIMINE	(Octylidène-éthylamine)
* (N-MÉTHYL) NONANIMINE	(Nonylidène-méthylamine)
* (N-MÉTHYL) DÉCANIMINE	(Décylidène-méthylamine)
* SON IODOMÉTHYLATE	
* (N-MÉTHYL) MÉTHYL-2 UNDÉCANIMINE	(Méthylnonyléthylidène-méthylamine)

(1) N'a pas été obtenu à l'état de pureté.

* (N-ALLYL) ÉTHANIMINE (1)	(Ethyli $\grave{d}$ ene-allylamine)
(N-ALLYL) PROPANIMINE (1)	(Propylid $\grave{e}$ ne-allylamine)
* (N-ALLYL) BUTANIMINE	(Butylid $\grave{e}$ ne-allylamine)
* (N-ALLYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE	(Isobutylid $\grave{e}$ ne-allylamine)
* (N-ALLYL) HEPTANIMINE	(Heptylid $\grave{e}$ ne-allylamine)
* (N-MÉTHYL) BUTÈNE-2 IMINE (1)	(Crotonylid $\grave{e}$ ne-méthylamine)
* (N-PROPYL) BUTÈNE-2 IMINE	(Crotonylid $\grave{e}$ ne-propylamine)
* (N-ISOPROPYL) BUTÈNE-2 IMINE	(Crotonylid $\grave{e}$ ne-isopropylamine)
* (N-ALLYL) BUTÈNE-2 IMINE (1)	(Crotonylid $\grave{e}$ ne-allylamine)
(N-CYCLOHEXYL) ÉTHANIMINE	(Ethyli $\grave{d}$ ene-cyclohexylamine)
* (N-CYCLOHEXYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE	(Isobutylid $\grave{e}$ ne-cyclohexylamine)
* SON IODOMÉTHYLATE	
(N-BENZYL) ÉTHANIMINE	(Ethyli $\grave{d}$ ene-benzylamine)
* (N-BENZYL) PROPANIMINE	(Propylid $\grave{e}$ ne-benzylamine)
* (N-BENZYL) BUTANIMINE	(Butylid $\grave{e}$ ne-benzylamine)
* (N-BENZYL) MÉTHYL-2 PROPANIMINE	(Isobutylid $\grave{e}$ ne-benzylamine)

AMINES SECONDAIRES

* d, l, (N-PROPYL) AMINO-2 BUTANE	(d, l, Propylbutylamine-2)
* SON CHLORHYDRATE	
(N-MÉTHYL) AMINO-1 BUTANE	(Méthylbutylamine)
SON CHLORHYDRATE	
* (N-ÉTHYL) AMINO-1 BUTANE	(Ethybutylamine)
SON CHLORHYDRATE	
* (N-PROPYL) AMINO-1 BUTANE	(l'Propylbutylamine)
* SON CHLORHYDRATE	
* SON DÉRIVÉ ACÉTYLÉ	
* (N-ISOPROPYL) AMINO-1 BUTANE	(Isopropylbutylamine)
* SON CHLORHYDRATE	
* SON DÉRIVÉ ACÉTYLÉ	
* (N-BUTYL) AMINO-1 MÉTHYL-3 BUTANE	(Butylisoamylamine)
* SON CHLORHYDRATE	
d, l, (N-[MÉTHYL-2 PROPYL]) AMINO-2 BUTANE	(d, l, Isobutylbutylamine-2)
* SON CHLORHYDRATE	
(N-MÉTHYL) AMINO-1 HEPTANE	(Méthylheptylamine)
* SON CHLORHYDRATE	
* SON DÉRIVÉ BENZOYLÉ	

(1) N'a pas été obtenu à l'état de pureté.

(N-ÉTHYL) AMINO-1 HEPTANE	(<i>Ethylheptylamine</i>)
*SON CHLORHYDRATE	
*(N-PROPYL) AMINO-1 HEPTANE	(<i>Propylheptylamine</i>)
*SON CHLORHYDRATE	
*SON BENZÈNE SULFONATE	
*SON DÉRIVÉ ACÉTYLÉ	
*SON DÉRIVÉ BENZOYLÉ	
*(N-ÉTHYL) AMINO-1 OCTANE	(<i>Ethyl-octylamine</i>)
*SON CHLORHYDRATE	
*(N-MÉTHYL) AMINO-1 NONANE	(<i>Méthyl-nonylamine</i>)
*SON CHLORHYDRATE	
(N-MÉTHYL) AMINO-1 DÉCANE	(<i>Méthyl-décylamine</i>)
*SON CHLORHYDRATE	
*SON DÉRIVÉ BENZOYLÉ	
*(N-MÉTHYL) AMINO-1 MÉTHYL-2 UNDÉCANE	(<i>Méthyl, [méthyl-2 nonyl-2] éthylamine</i>)
*SON CHLORHYDRATE	
*SON DÉRIVÉ BENZOYLÉ	
(N-ALLYL) AMINO-1 BUTANE	(<i>Butylallylamine</i>)
*SON CHLORHYDRATE	
*SON DÉRIVÉ ACÉTYLÉ	
*(N-BUTYL) ACÉTYLAMINO-1 DI- BROMO-2-3 PROPANE	
*(N-ALLYL) AMINO-1 HEPTANE	(<i>Heptylallylamine</i>)
*SON DÉRIVÉ ACÉTYLÉ	
*(N-HEPTYL) ACÉTYLAMINO-1 DI- BROMO-2-3 PROPANE	
*(N-ISOPROPYL) AMINO-1 BUTÈNE-2	(<i>Isopropylcrotonylamine</i>)
*SON CHLORHYDRATE	
*SON DÉRIVÉ ACÉTYLÉ	
*d, l, (N-MÉTHYL) AMINO-3 HEXANE	(<i>d, l, Méthylhexylamine-3</i>)
*d, l, (N-MÉTHYL) AMINO-4 OCTANE	(<i>d, l, Méthyl-octylamine-4</i>)
*SON CHLORHYDRATE	
*(N-PROPYL) AMINO-4 HEPTANE	(<i>Propylheptylamine-4</i>)
*d, l, (N-ÉTHYL) AMINO-3 NONANE	(<i>d, l, Ethyl-nonylamine-3</i>)

 α -AMINO-NITRILES

*d, l, (N-MÉTHYL) AMINO-2 PEN- TANE NITRILE	(<i>d, l, α-Méthylamino valéroni- trile</i>)
*SON CHLORHYDRATE	
*SON PICRATE	

- *d, l, (N-PROPYL) AMINO-2 PENTANE (d, l, α -Propylamino valéronitrile)
NITRILE
- *SON CHLORHYDRATE
- *SON PICRATE
- *d, l, (N-ÉTHYL) AMINO-2 MÉTHYL-3 (d, l, α -Ethylamino isovaléronitrile)
BUTANE NITRILE
- *SON CHLORHYDRATE
- *SON PICRATE
- *d, l, (N-ISOPROPYL) AMINO-2 MÉTHYL-3 BUTANE NITRILE (d, l, α -Isopropylamino isovaléronitrile)
- *SON CHLORHYDRATE
- *SON PICRATE
- *d, l, (N-ISOPROPYL) AMINO-2 MÉTHYL-3 BUTANAMIDE (d, l, [N-isopropyl] amino-1, carbonamide-1, méthyl-2 propane)
- *d, l, (N-ALLYL) AMINO-2 MÉTHYL-3 (d, l, α -allylamino isovaléronitrile)
BUTANE NITRILE
- *SON CHLORHYDRATE
- *SON PICRATE
- *SON DÉRIVÉ ACÉTYLÉ
- *d, l, (N-ISOAMYL) AMINO-2 BUTANE (d, l, α -Isoamylamino butyronitrile (1))
- *d, l, (N-PROPYL) AMINO-2 OCTANE (d, l, α -Propylamino caprylonitrile (1))

ACIDES α -AMINÉS

- *d, l, (N-PROPYL) AMINO-2 PENTANOÏQUE (d, l, Acide α -propylaminovalérique)
- *d, l, (N-PROPYL) AMINO-2 OCTANOÏQUE (d, l, Acide α -propylaminocaprylique)

(1) N'a pas été obtenu à l'état de pureté.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 LAURENT (A.) et GEHRARDT (C.). — Traité de Chimie organique de Charles Gehrardt, 3, 181.
- 2 ASCHAN (O.). — Neues über Aldehyd-ammoniak und Chloral-ammoniak, *Ber.* 1915, 48, 874.
- 3 DELÉPINE (M.). — Sur l'aldéhydate d'ammoniaque, *C. R.* 1897, 125, 951.
- 4 DELÉPINE (M.). — Constitution et propriétés chimiques de l'éthylidène-imine, *C. R.* 1899, 128, 105.
- 5 BÉHAL (A.) et CHOAY (E.). — Sur quelques dérivés du chloral, *Ann. Chim. Phys.* 1892 [6], 26, 5.
- 6 BAUMANN (E.) und FROMM (E.). — Die Isomerie der Thioaldehyde, *Ber.* 1891, 24, 1419.
- 7 HENRY (L.). — Recherches sur les dérivés monocarbonés § V : Sur les dérivés ammoniacaux de l'aldéhyde méthylique, *Bull. Acad. Roy. Belg.* 1893 [3], 26, 200.
- 8 HENRY (L.). — Recherches sur les dérivés monocarbonés § VIII : Sur les dérivés alkylés de l'imine méthylénique, *Bull. Acad. Roy. Belg.* 1895 [3], 29, 23.
- 9 CAMBIÈRE (R.) et BROCHET (A.). — Action de l'aldéhyde formique sur le chlorhydrate d'hydroxylamine et le chlorhydrate de monométhylamine, *C. R.* 1895, 120, 449.

- 10 CAMBIER (R.) et BROCHET (A.). — Action de l'aldéhyde formique sur les amines et sur leurs sels, *Bull. Soc. Chim.* 1895 [3], 13, 392.
- 11 HENRY (L.). — Sur les aldéhydes aliphatiques, *C. R.* 1895, 120, 837.
Sur l'intensité du caractère aldéhyde dans la série des aldéhydes aliphatiques $C_nH_{2n+1}-CHO$, *Bull. Acad. Roy. Belg.* 1895, 29, 489.
- 12 HENRY (L.). — Sur le système carbo-azoté à soudure double, *Bull. Acad. Roy. Belg.* 1904, 741.
Rec. Trav. Chim. P-B. 1904, 23, 401.
- 13 STÖRMER (R) und FREIHERR von LEPEL (V.). — Ueber einige gemischte aliphatische secundäre Amine, *Ber.* 1896, 29, 2110.
- 14 KAHOVEC (L.). — Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 106. Stickstoffkörper XVI. Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen (I. Mitteilung), *Z. physik. Chem. (B)*, 1939, 43, 364.
- 15 LAURENT (P.). — Quelques résultats sur les imines, *Bull. Soc. Chim.* 1942 [5], 9, 217.
- 16 FREYDON (G.). — Sur les acides α -camphoriques, *Ann. Chim. Phys.* 1908 [8], 15, 284.
- 17 DELÉPINE (M.). — Action de l'acide cyanhydrique sur quelques imines, *Bull. Soc. Chim.* 1903, [3], 29, 1198.
- 18 PICON (M.). — Action du sodammonium sur l'hexaméthylène-tétramine, le tétraméthyldiaminométhane et l'éthylidène-éthylamine, *C. R.* 1922, 175, 695. — *Bull. Soc. Chim.* 1923 [4], 33, 86.
- 19 WIELAND (H.) und FRESSEL (H.). — Die Dissoziation der Tetrazene, zur Kenntnis der gemischt-aromatischen ditertiären Hydrazine, *Liebigs Ann.* 1912, 392, 133.

- 20 SKITA (A.) und WULFF (C.). — Synthesen von Aminosäuren, *Liebigs Ann.* 1927, 453, 190.
- 21 KIRRMANN (A.) et LAURENT (P.). — Etude sur l'effet Raman : la fréquence caractéristique de la double liaison des imines, *Bull. Soc. Chim.* 1939, [5], 6, 1657.
- 22 CHANCEL (F.). — Sur quelques dérivés des propylamines, *C. R.* 1894, 119, 233.
- 23 CHANCEL (F.). — Sur la propyl-propylidène-amine, *Bull. Soc. Chim.* 1894 [3], 11, 933.
- 24 BRÜHL (J.-W.). — Spektrochemie des Stickstoffs. *V. Z. physik. Chem.* 1897, 22, 373.
- 25 DELÉPINE (M.). — Sur les propriétés physiques des composés organiques sulfurés, *Ann. Chim. Phys.* 1912, 25, 559.
- 26 EISENLOHR (F.). — Eine Neuberechnung der Atomrefraktionen. II. Die Konstanten des Stickstoffs, *Z. physik. Chem.* 1912, 79, 129.
- 27 AUWERS (von) (K.). — Ueber Atomrefraktionen des Stickstoffs, *Z. physik. Chem.* 1930, 147 (A), 436.
- 28 EIBNER (A.). — Zur Kenntniss der Aldehyde, *Liebigs Ann.* 1901, 316, 89.
- 29 TURCAN (J.). — Sur la constitution des bases de Schiff, *Bull. Soc. Chim.* 1936 [5], 3, 283.
- 30 LIPP (A.). — Ueber einige Derivate des Isobutylaldehyds, *Liebigs Ann.* 1880, 205, 1 — *Ber.* 1880, 13, 905.
- 31 LIPP (A.). — Ueber ein Hydramid der Fettreihe — Triisobutylidendiamin, *Ber.* 1881, 14, 1746. — *Liebigs Ann.* 1882, 211, 344.

- 32 SILBERRAD (P.). — Künstlicher Kautschuk, *Chem. Zentr.* 1911, 4, 1841 — *Gummi Zeitung*, 25, 1958. Buckhorts Hill. Essex. The Silberrad Research Laboratories.
- 33 PLAUSON (H.) und VIELLE (J.-A.). — Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk, *Chem. Zentr.* 1921, 2, 655. (E.P. 156.118).
- 34 PLAUSON'S (H.) FORSCHUNGSINSTITUT G. m. b. H. Hamburg). — Darstellung von dem Kautschuk nahestehenden vulkanisierbaren Stoffen, *Chem. Zentr.* 1924, 1, 1281 (D.R.P. 371.710).
- 35 SKITA (A.) und PFEIL (G.). — Ueber die Umwandlung von Aldehyden in Höhermolekulare Amine, *Liebigs Ann.* 1931, 485, 152.
- 36 SKITA (A.) und KEIL (F.). — Basenbildung aus Carbonylverbindungen, *Ber.* 1928, 61, (2), 1452.
- 37 ANDRÉE (C.). — Ueber Condensation einiger Aldehyd mit Methyl- und Aethylamine und die Reduktion der Condensationsproducte, *Ber.* 1902, 35, (1), 420.
- 38 AUWERS (von) (K.) und WUNDERLING (H.). — Ueber die Konstitution der Schiffchen Basen, *Ber.* 1932, 65, (1), 70.
- 39 SKITA (A.) und WULFF (C.). — α -Imino- und α -Aminosäuren aus Aminen und Carbonylverbindungen, *Liebigs Ann.* 1927, 455, 17.
- 40 HANTZSCH (A.) und SCHWAB (O.). — Zur Kenntniss der Condensationsproducte aus Aldehyden und Aminen, *Ber.* 1901, 34, 822.
- 41 WEGLER (R.) und RUZICKA (A.). — Ueber die Enamin-Form von Schiffchen Basen, *Ber.* 1935, 68, 1059.

- 42 EMERSON (W.S.), HESS (S.M.) und UHLE (F.C.). — Aldolkondensationen mit aliphatischen Schiffschen Basen, *Chem. Zentr.* 1941, 2, 2673 (D'après *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 872.)
- 43 AUWERS (von) (K.) und OTTENS (B.). — Ueber die Konfiguration raumisomerer Oxime und die Struktur von Oxim-N-Aethern und Acinitroderivaten, *Ber.* 1924, 57, 446.
- 44 EMMERICH (O.). — Ueber Oxybenzylidenverbindungen, *Liebigs Ann.* 1887, 241, 343.
- 45 FISCHER (O.). — Ueber Benzylidenverbindungen und deren Reduktionsproducte, *Liebigs Ann.* 1887, 241, 328.
- 46 FRANCHIMONT (A.P.N.) et ERP (van) (H.). — Les produits de réduction de la méthylbutylnitramine et quelques-uns de leurs dérivés, *Rec. Trav. Chim. P.-B.* 1895, 14, 318.
- 47 LÖFFLER (K.) und FREYTAG (C.). — Ueber eine neue Bildungsweise von Alkylierten-Pyrrolidinen, *Ber.* 1909, 42, (3), 3427.
- 48 WESPHAL (O.) und JERCHEL (D.). — Ueber die Umsetzung von höheren 1-Chlor-paraffinen mit Ammoniak, primären, sekundären und tertiären Aminen, *Ber.* 1940, 73, (2), 1002.
- 49 GRAYMORE (J.). — The reduction products of certain cyclic methylenamines. Part. II. *J. Chem. Soc. London*, 1932, 135, 1353.
- 50 BLUNDELL (R.) and GRAYMORE (J.). — The cyclic methylene imines. Part. II. Hydrolysis of quaternary compounds and preparation of aliphatic secondary amines, *J. Chem. Soc. London*, 1939, 2, 1787.

- 51 BRÜHL (J.-W.) — Spectrometrische Bestimmungen, *Ber.* 1897, 30, (1), 158.
- 52 TIEMMERMANS (J.) und MATTAAR (Th. J. F.). — La température de congélation des substances organiques. VI. Nouvelles déterminations expérimentales, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1921, 30, 213.
- 53 LUKES (A.) und PREUCIL (J.). — Ueber die quaternären Pyrroliniumbasen, *Chem. Zentr.* 1939, 1, 113 (*de la Collec. Trav. Chim. Tchécoslovaquie* 1938, 10, 384).
- 54 RIES (A.). — Die Krystallformen der Chloroplatinate der aliphatischen Amine, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Morphotropen Beziehungen, *Z. Kryst. und Mineral.* 1902, 36, 321.
- 55 LE BEL (J. A.). — Sur la forme cristalline des chloroplatinates de diamines, *C. R.* 1897, 125, 351.
- 56 BRAUN (von) (J.) und WEISMANTEL (J.). — Entalkylierung gemischter Sekundärer Basen durch Chlorophosphor, *Ber.* 1929, 55, (3), 3.165.
- 57 CAMBI (L.), SZEGÖ (L.), GAGNASSO (A.) e JACINI (G.). — Sul Comportamento magnetico di complessi. V. Dibutil-ditiocarbammati ferrici, *Att. Accad. Lincei* 1932, 15, 329.
- 58 BRAUN (von) (J.). — Ueber den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde, *Liebigs Ann.* 1911, 382, 1.
- 59 WOJCIK (B.) and ADKINS (H.). — Catalytic Hydrogenation of Amides to Amines, *J. am. Chem. Soc.* 1934, 56 (2), 2419.
60. I. G. FARBEN INDUSTRIE AKT. GES. FRANKFURT a. M. — Herstellung von sekundären Alkylaminen, *Chem. Zentr.* 1936, 1, 2, 3216 (*E. P.* 437.530).

- 61 VOLWILLER (E. H.) and ADAMS (R.). — Synthetic anesthetics, *Am. Chem. Abstracts* 1924, **1**, 568 (U. S. 1.476.934).
- 62 BURNETT (W.-B.), JENKINS (R.-L.), PEET (C.-H.), DREGER (E.-E.) and ADAMS (R.). — Dialkylaminoalkanol, Esters of p-Amino benzoic Acid, *J. am. Chem. Soc.* 1937, **59**, (2), 2248.
- 63 SCHINDLER (T.). — Ueber das Crotonaldoxim, *Monatsh.* 1891, **12**, 410.
- 64 MAILHE (A.). — Hydrogénation catalytique des bases de Schiff, *Bull. Soc. Chim.* 1919 [4], **25**, 321.
- 65 MAILHE (A.). — Nouvelles méthodes de synthèse des nitriles par catalyse, *Ann. Chim. Phys.* 1920, [9], **13**, 183.
- 66 MAILHE (A.). — Décomposition catalytique des bases de Schiff, *Bull. Soc. Chim.* 1920, [4], **27**, 229.
- 67 MAILHE (A.). — Préparation catalytique d'amines secondaires. Essai d'alcoylation de ces bases, *C. R.* 1921, **172**, 280.
- 68 SKITA (A.) und KEIL (F.). — N-Alkylierung sekundärer Amine; diastereomere Amino-Alkohole (Basenbildung aus Carbonylverbindungen V. Mitteil.) *Ber.* 1930, **63** (1), 34.
- 69 SKITA (A.), KEIL (F.) und HAVEMANN (H.). — Ueber die Alkylierung von sekundären Aminen mit Aldehyden und Ketonen, *Ber.* 1933, **66**, (2), 1400.
- 70 DELÉPINE (M.) et HOREAU (A.). — Sur l'hydrogénation de quelques composés carbonylés par le nickel et le nickel recouvert des métaux de la famille du platine. Influence d'un alcali, *Bull. Soc. Chim.* 1937 [5], **4**, 31.

- 71 BUSCH (M.). — Ueber das Verhalten magnesium-organischer Verbindungen zu Benzylidenanilin, *Ber.* 1904, 37, (3), 2691.
- 72 BUSCH (M.) und RINCK (A.). — Ueber die Producte der Einwirkung von Organomagnesium-verbindungen auf Alkylidenbasen, *Ber.* 1905, 38, (2), 1761.
- 73 SHORT (W. F.) and WATT (J. S.). — The reaction between Ketoanils and Grignard reagents and the tautomerism of aliphatic Ketoanils, *J. Chem. Soc. London* 1930, 2293.
- 74 GRAMMATICAKIS (P.). — Action des organo-magnésiens mixtes sur les benzyloxymines. Préparation des amines secondaires du type
- $$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{CH—NH—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$$
- C. R.* 1938, 207, 1224.
- Contribution à l'étude spectrale et chimique des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques, *Thèse doctorat ès-sciences, Paris* 1938.
- 75 TIEMANN (F.) und PIEST (K.). — Ueber Phenyl-anilido-essigsäure, ihr Amid und Nitril, *Ber.* 1882, 15 (2), 2028,
- 76 MILLER (von) (W.) und PLÖCHL (J.). — Ueber Schiff'sche Basen, *Ber.* 1892, 25, (1), 2020.
- 77 KNOEVENAGEL (E.). — Ueber Alkylirte Amino-acetonitrile, *Ber.* 1904, 37, (4), 4073.
- 78 GAUTIER (J. A.). — Contribution à l'étude des α -pyridones, *Thèse doctorat ès-sciences, Paris*, 1937, 21.
- 79 RADZIZEWSKI (Br.). — Ueber die Oxydation mittelst Wasserstoffsuperoxyd, *Ber.* 1885, 18, (1), 355.

INDEX ALPHABÉTIQUE DES CORPS CITÉS

A	PAGES
Acétone.	20
Acétonoxime (voir oxime de la propanone)	22
Acide benzène sulfonique.	161
— butyrique.	94, 95
— cyanhydrique.	16, 141, 203, 204, 205, 206, 208, 211, 212, 215, 217, 218, 221.
— picrique.	207
— α -propylamino caprylique.	219
— α -propylamino valérique.	210
Acroleïne.	68
Aldéhydates d'ammonique, 8, 9, 10.	
Aldéhyde acétique, 8, 9, 19, 27, 31, 33, 34, 35, 62, 75, 76, 79, 111.	
— benzoïque.	7
— n-butyrique, 19, 41, 42, 44, 45, 46, 50, 65, 75, 81, 118, 130, 195.	
— n-butyrique (oxime de l')	22
— cinnamique.	68, 169
— crotonique, 19, 68, 69, 70, 71, 73, 98, 121, 123, 126, 130, 134, 135, 138, 169.	
— crotonique (oxime de l')	179
— n-décylique.	19, 58.
— formique, 10, 12, 14, 85.	
— n-heptylique, 13, 19, 52, 53, 55, 67, 75.	
— isobutyrique, 13, 19, 47, 48, 49, 50, 51, 66, 75, 77, 82, 86, 108, 119, 120, 125, 194, 222.	

	PAGES
Aldéhyde isovalérique	75
— méthyl-2 n-nonyl-acétique, 19, 59, 125, 222.	
— n-nonylique.	19, 57
— n-octylique.	19, 56
— propionique, 19, 36, 37, 38, 39, 40, 61, 63, 75, 80, 116.	
Allylamine, 20, 26, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 73, 120, 126, 130, 135, 138, 169, 170.	
(N-Allyl) amino-1 butane (voir butylallylamine)	170
(N-Allyl) amino-1 heptane (voir heptylallylamine)	174
α -Allylamino isovaléronitrile.	215
α -Allylamino isovaléronitrile (chlorhydrate d')	216
α -Allylamino isovaléronitrile (dérivé acétylé de l')	216
α -Allylamino isovaléronitrile (picrate d')	216
(N-Allyl) amino-2 méthyl-3 butane nitrile (voir α -allylamino isovaléronitrile)	215
(N-Allyl) butanimine (voir butylidène-allylamine)	65
(N-Allyl) butène-2 imine (voir crotonylidène-allylamine)	73
(N-Allyl) éthanimine (voir éthylidène-allylamine)	62
(N-Allyl) heptanimine (voir heptylidène-allylamine)	67
(N-Allyl) méthyl-2 propanimine (voir isobutylidène-allylamine)	66
(N-Allyl) propanimine (voir propylidène-allylamine)	63

	PAGES
Amino-1 butane (voir n-butylamine)	22
Amino-2 butane (voir butylamine-2)	22
Amino-2 butane (chlorhydrate d')	22
Amino - cyclohexane (voir cyclohexylamine)	22
Amino-2 propane (voir isopropylamine)	20
Anhydride acétique, 153, 162, 172, 175, 178, 190, 217.	155,
Aniline	7

B

Benzoyl (chlorure de), 159, 163, 166, 168.	
Benzylamine, 16, 20, 26, 79, 80, 81, 82, 90, 124, 126, 129, 130, 131, 135, 139, 222.	
— (chlorhydrate de)	202
(N-Benzyl) aniline	143
(N-Benzyl) butanimine (v. butylidène-benzylamine)	81
(N-Benzyl) éthanimine (v. éthylidène-benzylamine)	79
Benzylidène-aniline, 7, 143, 192	
Benzylidène-éthylamine, 179, 180	
(N-Benzyl) méthyl-2 propanimine (voir isobutylidène-benzylamine)	82
(N-Benzyl) propanimine (v. propylidène-benzylamine)	80
Bromobenzène (voir bromure de phényle)	201, 202
Bromo-1 propane (v. bromure de propyle)	198
Butanal (oxime du)	20
Butanone (oxime de la) 20, 22	
(N-Butyl) acétylamino-1 dibromo-2-3 propane	173
Butylallylamine	170, 171, 173
— (chlorhydrate de)	171
— (dérivé acétyl de la)	172
n-Butylamine, 20, 22, 35, 87, 88	
— (chlorhydrate de)	22
Butylamine-2	20, 22, 39, 51
N-Butylamino-1 méthyl-3 butane (v. butylisoamylamine)	155

	PAGES
n-Butyle (bromure de), 152, 170, 196.	
— (chlorure de)	149
— (iodure de)	156
(N-Butyl) éthanimine (voir éthylidène-butylamine)	35
Butylidène-allylamine, 65, 66, 121, 128, 134, 169, 170, 171, 173, 188, 191, 222.	
Butylidène-benzylamine, 79, 81, 82, 125, 129, 135.	
Butylidène-butylamine, 87, 88, 99, 136.	
Butylidène-cyclohexylamine, 77, 136.	
Butylidène-éthylamine, 42, 44, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 105, 106, 113, 118, 128, 133, 136, 145, 151.	
— (dérivé bisulfite de la)	43
— (iodométhylate de)	46
Butylidène-isoamylamine	46, 119, 128, 133, 145, 155.
Butylidène-isopropylamine, 45, 118, 128, 133, 145, 154.	
Butylidène-méthylamine, 41, 42, 86, 110, 118, 128, 133, 145, 149, 193, 194, 196, 206.	
— (dérivé bisulfite de la)	42, 43
Butylidène-propylamine, 44, 116, 118, 128, 133, 136, 145, 152, 171, 182, 190, 194, 198, 208.	
Butylisoamylamine	155
— (chlorhydrate de)	156
Butyl-magnésium (bromure de)	194, 196
(N-Butyl-2) méthyl-2 propanimine (voir isobutylidène-butylamine-2)	51
(N-Butyl-2) propanimine (voir propylidène-butylamine-2)	39
Butyrate d'éthyle	94
(N-Butyryl) éthylamide	95

C	PAGES
Chloral.	9
Chloral-ammoniaque.	9
Chloralimide.	14
Cinnamylidène-éthylamine, 143, 179.	
Cinnamylidène-méthylamine.	143, 179
Citral.	68
Crotonylamine.	179
Crotonylidène-allylamine 73, 126, 129, 131, 135, 138, 221.	
Crotonylidène-isopropylamine, 71, 72, 123, 126, 128, 134, 169, 177, 178, 222.	
Crotonylidène-méthylamine, 69, 98, 121, 128, 131, 134, 138.	
Crotonylidène-propylamine, 70, 123, 128, 134, 222.	
Cyclohexanone (oxime de la).	20, 22
Cyclohexylamine, 16, 20, 22, 26, 68, 75, 76, 77, 123, 129, 130, 131, 135, 136, 139, 201, 222.	
— (chlorhydrate de) ..	201
(N-Cyclohexyl) éthanimine (voir éthylidène - cyclohexylamine).	75
Cyclohexylimine.	75
(N-Cyclohexyl) méthyl-2 propanimine (v. isobutylidène-cyclohexylamine).	77
D	
Décyle (chlorure de).....	165
Décyliidène-méthylamine..	58, 111, 128, 134, 145, 165, 186.
— (iodométhylate de) .	59
(N-N-Diéthyl) diamino-2-3 butane.	144
E	
Ethanal (voir aldéhyde acétique).	8, 9
Ethylamine, 20, 23, 31, 37, 42, 48, 53, 56, 68, 93, 94, 99, 101, 113, 180.	

	PAGES
(N-Ethyl) amino-1 butane (voir éthylbutylamine)..	151
(N-Ethyl) amino-1 heptane (voir éthylheptylamine)..	159
α -Ethylamino isovaléronitrile.	211
α -Ethylamino isovaléronitrile (chlorhydrate d')..	211
α -Ethylamino isovaléronitrile (picrate d')	212
(N-Ethyl) amino-2 méthyl-3 butane nitrile (v. α -éthylamino isovaléronitrile).	211
(N-Ethyl) amino-3 nonane (v. éthylnonylamine-3) .	200
(N-Ethyl) amino-1 octane (v. éthyl-octylamine) ...	163
Ethylbenzylamine.	179
(N-Ethyl) butanimine (voir butylidène-éthylamine) .	42
Ethylbutylamine.	151
— (chlorhydrate d') ..	152
— (chloroplatinate d')..	151
Ethyle (bromure d')..	194, 200
Ethylènediamine.	144
(N-Ethyl) éthanimine (voir éthylidène-éthylamine). .	31
(N-Ethyl) éthyl-2 hexylidène-2 imine	99, 102
(N-Ethyl) heptanimine (v. heptylidène-éthylamine)	53
Ethylheptylamine.	159
— (chlorhydrate d') ..	159
Ethyl-2 hexénal	88
Ethyl-2 hexylidène-2 butylamine.	87, 88, 136
Ethylidène-allylamine..	62, 63, 64, 120, 121, 128, 131, 134, 138.
Ethylidène-benzylamine, 79, 80, 124, 125, 129, 131, 135, 139.	
Ethylidène-butylamine, 35, 113, 128, 133.	
Ethylidène-cyclohexylamine, 75, 76, 123, 129, 135, 136.	
Ethylidène-éthylamine, 31, 32, 111, 113, 128, 133, 144, 203.	
Ethylidène-imine.	9, 14
Ethylidène-isoamylamine..	203

	PAGES
Ethylidène-isobutylamine..	136, 203.
Ethylidène-isopropylamine	34, 35, 113, 128, 133, 222.
Ethylidène-méthylamine, 27, 30,	31, 86, 87, 91, 97, 98, 102, 103, 108, 111, 128, 133.
Ethylidène-propylamine, 33, 111,	115, 128, 133.
Ethyl-magnésium (bromure d').	194, 200
(N-Ethyl) méthyl-2 propanimine (v. isobutylidène-éthylamine).	48
Ethyl-nonylamine-3.	200
(N-Ethyl) octanimine (voir octylidène-éthylamine) ..	56
Ethyl-octylamine.	163
— (chlorhydrate d') ..	163
(N-Ethyl) propanimine (v. propylidène-éthylamine).	37

H

Heptanal (voir aldéhyde n-heptylique).	52, 53
(N-heptyl) acétylamino-1 dibromo-2-3 propane ..	176
Heptylallylamine.	174, 175
— (dérivé acétylé de l')	175
Heptylidène-allylamine, 67, 121,	128, 134, 169, 174, 175, 222.
Heptylidène-éthylamine, 53, 114,	128, 134, 145, 159, 184, 194, 200.
— (iodométhylate d') .	54
Heptylidène-méthylamine. 52,	97, 99, 110, 128, 134, 145, 158.
Heptylidène-propylamine..	54, 116, 128, 134, 136, 145, 160, 218.
— (iodométhylate d') .	55
Hexahydrotriazine.	14
— (dérivé N-triméthylé de l') ..	11
Hexaméthylènetétramine . .	10
Hydroquinone.	95, 96
Hydroxylamine (chlorhydrate d') ..	20

	PAGES
Imine isobutylénique.....	13
Imine méthyl-oéthylidénique.	13
Imine méthylométhylénique.	13
Isoamylamine, 13, 20, 40, 46, 68,	125.
(N-isoamyl) amino-2 butane nitrile (voir α -isoamylamino butyronitrile)	217
α -isoamylamino butyronitrile.	217
(N-isoamyl) butanimine (v. butylidène - isoamylamine).	46
Isoamylidène-benzylamine.	79
Isoamylidène - isoamylamine.	136
(N - isoamyl) propanimine (v. propylidène-isoamylamine).	40
Isobutylamine.	13, 156
Isobutylbutylamine-2, 156, 157	
— (chlorhydrate d') ..	157
Isobutylidène-allylamine..	66, 121, 126, 128, 134, 215, 222.
Isobutylidène-benzylamine, 82,	83, 125, 129, 135, 194, 202.
Isobutylidène-butylamine-2, 51,	120, 128, 134, 145, 156.
Isobutylidène - cyclohexylamine, 75, 77, 124, 129, 135,	194, 201.
Isobutylidène - cyclohexylamine (iodométhylate d')	78
Isobutylidène - diméthylvinylamine.	61
Isobutylidène - éthylamine. 48,	113, 119, 128, 133, 136, 211.
Isobutylidène - isoamylamine.	136
Isobutylidène - isobuténylamine.	61
Isobutylidène-isobutylamine.	136
Isobutylidène-isopropylamine, 50,	51, 105, 107, 119, 128, 133, 212.

	PAGES
Isobutylidène-méthylamine, 47,	
86, 105, 107, 110, 111,	
119, 128, 133, 143, 222.	
Isobutylidène-propylamine, 49,	
116, 119, 128, 133, 136,	
194, 199, 200.	
Isopropylamine, 20, 22, 23, 34,	
45, 50, 68, 71, 222.	
(N-Isopropyl) amino-1 bu-	
tane (voir isopropylbu-	
tylamine).	154
(N-Isopropyl) amino-1 bu-	
tène-2 (voir isopropyl-	
crotonylamine).	177
(N-Isopropyl) amino-1, car-	
bonamide-1 méthyl-2 pro-	
pane.	214
α -Isopropylamino isovalé-	
ronitrile.	212
α -Isopropylamino isovalé-	
ronitrile (chlorhydrated ²)	
213	
α -Isopropylamino isovalé-	
ronitrile (picrate d ²) . . .	213
(N-Isopropyl) amino-1 mé-	
thyl-3 butanamide (voir	
[N - isopropyl] amino - 1	
carbonamide-1 méthyl-2	
propane).	214
(N-Isopropyl) amino-2 mé-	
thyl-3 butane nitrile (v.	
α -isopropylamino isova-	
léronitrile).	212, 214
(N-Isopropyl) butanimine	
(voir butylidène-isopro-	
pylamine).	45
(N-Isopropyl) butène-2 imi-	
ne (voir crotonylidène-	
isopropylamine).	71
Isopropylbutylamine, 154, 155,	
178.	
— (chlorhydrate d ²) . .	154
— (dérivé acétylé de l ²)	155
Isopropylcrotonylamine 177, 178	
— (chlorhydrate d ²) . .	177
— (dérivé acétylé de l ²)	178
(N-Isopropyl) éthanimine	
(voir éthylidène isopro-	
pylamine).	34
(N-Isopropyl) méthyl-2 pro-	
panimine (voir isobuty-	
lidène-isopropylamine). .	50

M	PAGES
Méthanal (voir aldéhyde	
formique).	14
Méthanolamines.	10
Méthylamine, 12, 20, 23, 27, 28,	
36, 41, 47, 52, 57, 58,	
59, 68, 69, 70, 86, 98,	
108, 111, 129, 131, 137,	
149, 165.	
— (chlorhydrate de), 195, 196	
(N-méthyl) amino-1 butane	
(voir méthylbutylamine)	149
(N-méthyl) amino-1 décane	
(voir méthyldécylamine)	165
Méthylaminoéthylque (al-	
cool).	11
(N-méthyl) amino-1 hepta-	
ne (voir méthylheptyl-	
amine).	158
(N-méthyl) amino-3 hexa-	
ne (voir méthylhexyl-	
amine-3).	194, 195
(N-méthyl) amino-1 mé-	
thyl-2 undécane (v. mé-	
thyl [méthyl-2 nonyl-2]	
éthylamine).	167
(N-méthyl) amino-1 nona-	
ne (voir méthylnonyl-	
amine).	164
(N-méthyl) amino-4 octane	
(v. méthyl-octylamine-4).	196,
197.	
(N-méthyl) amino-2 pen-	
tane nitrile (voir α -mé-	
thylamino valéronitrile)	206
α -méthylamino valéroni-	
trile.	206
α -méthylamino valéroni-	
trile (chlorhydrate d ²)..	207
α -méthylamino valéroni-	
trile (picrate d ²)	207
Méthylbenzylaniline. . . .	192
(N-méthyl) butanimine (v.	
butylidène-méthylamine)	41
(N-méthyl) butène-2 imine	
(voir crotonylidène-mé-	
thylamine).	69
Méthylbutylamine.	149
— (chlorhydrate de) . .	150
Méthylbutylnitramine. . .	149
(N-Méthyl) décanimine (v.	
décylidène-méthylamine.	58

	PAGES
Méthyl-décylamine . . .	165, 186
— (chlorhydrate de) ..	165
— (dérivé benzoylé de la)	166
Méthyle (iodure de) . . .	25, 44, 54
Méthylène éthylamine . .	87
Méthylène imine N-méthylée	11
Méthylène méthylimine . .	11
Méthylènes alcoylimines, 12, 85	
(N-méthyl) éthanamine (v. éthylidène-méthylamine)	27
(N-méthyl) heptanamine (v. heptylidène-méthylamine)	52
Méthylheptylamine, 158, 163, 185	
— (chlorhydrate de) ..	158
— (dérivé benzoylé de la)	159
(N-Méthyl) n-heptyl cyanamide	158
Méthylhexylamine-3 . . .	194, 195
(N-méthyl) imines	86
Méthylisobutylamine . . .	143
Méthyl-magnésium (iodure de)	192
Méthyl [Méthyl-2 nonyl-2] éthylamine	167
Méthyl [Méthyl-2 nonyl-2] éthylamine (chlorhydrate de)	167
Méthyl [Méthyl-2 nonyl-2] éthylamine (dérivé benzoylé de la)	168
(N-méthyl) méthyl-2 propanimine (voir isobutylidène-méthylamine) . . .	47
(N-méthyl) (méthyl-2 undécanimine (voir méthyl-nonyléthylidène-méthylamine)	59
(N-méthyl) nonanimine (v. nonylidène-méthylamine)	57
Méthyl-nonylamine	164
— (chlorhydrate de), 164, 165, 186.	
Méthyl-nonyléthylidène-méthylamine, 59, 111, 128, 134, 145, 167.	
Méthyl-octylamine-4 . . .	196, 197,
— (chlorhydrate de) ..	197

	PAGES
(N-méthyl) pentyl-2 nonylidène-2 imine	99
(N-Méthyl) phénopropylamine	143
(N-Méthyl) propanimine (v. propylidène-méthylamine)	36
(N-[méthyl-2 propyl]) amino-2 butane (voir isobutylbutylamine-2)	156

N

Nickel de Raney	16, 180, 190, 191, 224.
Nitrile acétique	180
Nitrile benzoïque	180
Nonylidène-méthylamine . .	57, 110, 128, 134, 145, 164, 185.

O

Octylidène-éthylamine . . .	56, 57, 115, 128, 134, 145, 163.
Oenanthal (voir aldéhyde n-heptylique)	13, 55

P

Phényle (bromure de)	202
Phényl-magnésium (bromure de)	194, 201, 202
Pipéronal (méthylimine dérivée du)	143
— (éthylimine dérivée du)	143
Pipéronylamine (dérivé N-méthylé de la)	143
— (dérivé N-éthylé de la)	143
Potassium (cyanure de) . . .	203, 204, 205.
Propanal (voir aldéhyde propionique)	61
Propanone (oxime de la), 20, 22	
Propylamine, 13, 20, 23, 33, 38, 44, 49, 55, 68, 70, 115, 199.	
— dérivé sulfoné de la) 152	

	PAGES
(N-Propyl) amino-1 butane (voir propylbutylamine).	152
(N-Propyl) amino-2 butane (v. propylbutylamine-2).	147
α -Propyl amino caprylonitrile.	218
(N-Propyl) amino-1 heptane (voir propylheptylamine).	160
(N-Propyl) amino-4 heptane (voir propylheptylamine-4.)	198
(N-Propyl) amino-2 octane nitrile (v. α -propylamino caprylonitrile).	218
(N-Propyl) amino-2 octanoïque (voir acide α -propylaminocaprylique)	219
(N-Propyl) amino-2 pentane nitrile (voir α -propylamino valéronitrile)	208
(N-Propyl) amino-2 pentanoïque (voir acide α -propylamino valérique)	210
α Propylamino valéronitrile — (chlorhydrate d')	209
— (picrate d')	209
(N-Propyl) butanimine (v. butylidène-propylamine)	44
(N-Propyl) butène-2 imine (v. crotonylidène-propylamine).	70
Propylbutylamine, 152, 171, 173, 183, 188, 190. — (chlorhydrate de)	152
— (dérivé acétylé de la).	153, 190
Propylbutylamine-2.	147, 148
— (chlorhydrate de)	148
Propyle (bromure de) 198, 199	
(N-Propyl) éthanimine (v. éthylidène-propylamine)	33
(N-Propyl) heptanimine (v. heptylidène-propylamine)	54
Propylheptylamine.	160, 161, 163, 174, 175.
— (Benzène sulfonate de).	161
— (chlorhydrate de)	161
— (dérivé acétylé de la).	162

	PAGES
Propylheptylamine (dérivé benzoylé de la)	162
Propylheptylamine-4	198
Propylidène-allylamine, 63, 64, 121, 128, 131, 134, 136, 138.	
Propylidène-benzylamine.	80, 81, 125, 129, 135.
Propylidène-butylamine-2.	39, 116, 128, 133, 145, 147.
Propylidène-cyclohexylamine.	77
Propylidène-éthylamine, 37, 113, 116, 128, 133, 136.	
Propylidène-isoamylamine, 40, 117, 128, 133, 217.	
Propylidène-méthylamine, 36, 86, 91, 100, 110, 116, 128, 133, 136.	
Propylidène-propylamine, 38, 64, 93, 116, 128, 133, 136, 203.	
Propyl-magnésium (bromure de)	194, 198, 199
(N-Propyl) méthyl-2 propanimine (voir isobutylidène-propylamine).	49
(N-Propyl) propanimine (v. propylidène-propylamine)	38

S

Salicylidène-aniline.	143
Sodammonium.	144

T

Tétraéthyltétrazène.	31
Thioaldéhydes.	10
Toluène.	180
Tributyltriméthylénetriamine.	149
Tributyltriméthylénetriamine (iodobutylate de)	149
Triéthyltriméthylénetriamine.	87
Triméthyl-2-4-6 hexahydro-triazine-1-3-5.	9, 11

V

Valérylidène-benzylamine.	79
-----------------------------------	----

INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

A	PAGES
ADAMS (R.), voir BURNETT (W.-B.) [62]	170, 171
ADAMS (R.), voir VOLWILLER (E.-H.) [61]	170, 171
ADKINS (H.), voir WOJCIK (B.) [59]	159, 160
ANDRÉE (C.) [37] ..	68, 143, 169, 179.
ASCHAN (O.) [2]	8
AUWERS (von) (K.) [27] ..	38, 39, 49, 50, 136.
AUWERS (von) (K.) et OTTENS (B.) [43]	137
AUWERS (von) (K.) et WUNDERLING (H.) [38]	68, 79

B	
BAUMANN (E.) et FROMM (E.) [6]	10
BÉHAL (A.) et CHOAY (E.) [5] ..	9
BLUNDELL (R.) et GRAYMORE (J.) [50]	149
BRAUN (von) (J.) [58]	158
BRAUN (von) (J.) et WEISMANTEL (J.) [56]	152
BROCHET (A.), voir CAMBIER (R.) [9]	11
BROCHET (A.), voir CAMBIER (R.) [10]	11
BRÜHL (J.-W.) [24] ..	38, 39, 136
BRÜHL (J.-W.) [51]	149, 150
BURNETT (W.-B.), JENKINS (R.-L.), PEET (C.-H.), DREGER (E.-E.) et ADAMS (R.) [62]	170, 171
BUSCH (M.) [71]	192
BUSCH (M.) et RINCK (A.) [72] ..	192

C	PAGES
CAGNASSO (A.), voir CAMBI (L.) [57]	156, 157
CAMBI (L.), SZEGÖ (L.), CAGNASSO (A.) et JACINI (G.) [57] ..	156, 157
CAMBIER (R.) et BROCHET (A.) [9]	11
CAMBIER (R.) et BROCHET (A.) [10]	11
CHANCEL (F.) [22] ..	38, 39, 93
CHANCEL (F.) [23] ..	38, 39, 93
CHOAY (E.), voir BÉHAL (A.) [5] ..	9

D	
DELÉPINE (M.) [3]	8
DELÉPINE (M.) [4]	9
DELÉPINE (M.) [17]	31, 32, 203, 209.
DELÉPINE (M.) [25]	38, 48, 49, 136.
DELÉPINE (M.) et HOREAU (A.) [70]	181
DREGER (E.-E.), voir BURNETT (W.-B.) [62] ..	170, 171

E	
EIBNER (A.) [28] ..	42
EISENLOHR (F.) [26] ..	38, 136, 149,
EMERSON (W.-S.), HESS (S.-M.) et UHLE (F.-C.) [42] ..	87, 98, 99, 102, 136.
EMMERICH (O.) [44]	143
ERP (van) (H.), voir FRANCHIMONT (A.-P.-N.) [46] ..	149, 150.

F PAGES

FISCHER (O.) [45].....	143
FRANCHIMONT (A.-P.-N.) et ERP (van) (H.) [46]	149, 150
FRESSEL (H.), voir WIELAND (H.) [19]	31
FREYLOH (G.) [16].....	22
FREYTAG (C.), voir LÖFFLER (K.) [47]	149, 150
FROMM (E.), voir BAUMANN (E.) [6]	10

G

GAUTIER (J.-A.) [78].....	207
GEHRARDT (C.), voir LAU- RENT (A.) [1].....	7
GRAMMATICAKIS (P.) [74]...	192
GRAYMORE (J.) [49]...	149, 150
GRAYMORE (J.), voir BLUN- DELL (R.) [50].....	149

H

HANTZSCH (A.) et SCHWAB (O.) [40]	79, 80
HAVEMANN (H.), voir SKITA (A.) [69]	180
HENRY (L.) [7].....	10
HENRY (L.) [8].....	10
HENRY (L.) [11] 12, 14, 31, 32, 33, 37, 38, 49, 85.	
HENRY (L.) [12] 12, 31, 32, 42, 85, 142, 192, 203.	
HESS (S.-M.), voir EMERSON (W.-S.) [42] 87, 98, 99, 102, 136.	
HOREAU (A.), voir DELÉPINE (M.) [70]	181

I

I. G. FARBEN INDUSTRIE, Akt. [60]	165
--	-----

J

JACINI (G.), voir CAMBI (L.) [57].....	156, 157
JENKINS (R.-L.), voir BUR- NETT (W.-B.) [62]..	170, 171

PAGES

JERCHER (D.), voir WESPHAL (O.) [48]	149
---	-----

K

KAHOVEC (L.) [14]..	14, 27, 30, 36, 41, 47, 48, 86.
KEIL (F.), voir SKITA (A.) [36].....	68, 180
KEIL (F.), voir SKITA (A.) [68].....	180
KEIL (F.), voir SKITA (A.) [69].....	180
KIRRMANN (A.) et LAURENT (P.) [21]	36, 37, 42, 43, 44, 45, 54, 55, 61, 63, 64, 75, 76, 136.
KNOEVENAGEL (E.) [77]....	204

L

LAURENT (A.) et GEHRARDT (C.) [1]	7
LAURENT (P.) [15]..	14, 27, 87
LAURENT (P.), v. KIRRMANN (A.) [21]	36, 37, 42, 43, 44, 45, 54, 55, 61, 63, 64, 75, 76, 136.
LE BEL (J.-A.) [55].....	151
LEPEL (Freiherr von) (V.), voir STOERMER (R.) [13]	14, 47, 86, 143.
LIPP (A.) [30].....	61
LIPP (A.) [31].....	61
LÖFFLER (K.) et FREYTAG (C.) [47]	149, 150
LUKES (R.) et PREUCHL (J.) [53].....	149

M

MAILHE (A.) [64].....	179
MAILHE (A.) [65].....	180
MAILHE (A.) [66].....	180
MAILHE (A.) [67].....	180
MATTAAR (Th.-J.-F.), voir TIEMMERMANS (J.) [52]..	149
MILLER (von) (W.) et PLÖCHL (J.) [76]	204, 209

O	PAGES
OTTENS (B.), voir AUWERS (von) (K.) [43].....	137

P

PEET (C.-H.), voir BURNETT (W.-B.) [62]	170, 171
PICON (M.) [18].....	31, 144
PFEIL (G.), voir SKITA (A.) [35].....	68, 75, 77, 180
PIEST (K.), voir TIEMANN (F.) [75]	203, 209
PLAUSON (H.) [34].....	68
PLAUSON (H.) et VIELLE (J.- A.) [33]	68
PLÖCHL (J.), voir MILLER (von) (W.) [76]....	204, 209
PREUCIL (J.), voir LUKES (R.) [53]	149

R

RADZIEWSKI (Br.) [79]....	214
RIES (A.) [54].....	151
RINCK (A.), voir BUSCH (M.) [72].....	192
RUZICKA (A.), voir WEGLER (R.) [41]	79

S

SCHINDLER (T.) [63].....	179
SCHWAB (O.), v. HANTZSCH (A.) [40]	79, 80
SHORT (W.-F.) et WATT (J.- S.) [73]	192
SILBERRAD (P.) [32].....	68
SKITA (A.) et KEIL (F.) [36].....	68, 180
SKITA (A.) et KEIL (F.) [68].....	180
SKITA (A.), KEIL (F.) et HA- VEMANN (H.) [69].....	180
SKITA (A.) et PFEIL (G.) [35] 75, 77, 180.	68,
SKITA (A.) et WULFF (C.) [20].....	31, 75, 76

PAGES

SKITA (A.) et WULFF (C.) [39].....	68
STÖRMER (R.) et LEPEL (Freiherr von) (V.) [13] 47, 86, 143.	14,
SZEGÖ (L.), voir CAMBI (L.) [57].....	156, 157

T

TIEMANN (F.) et PIEST (K.) 75	203, 209
TIEMMERMANS (J.) et MAT- TAAR (Th.-J.-F.) [52]...	149
TURCAN (J.) [29].....	44, 79

U

UHLE (F.-C.), voir EMERSON (W.-S.) [42]	87, 98, 99, 102, 136.
--	--------------------------

V

VIELLE (J.-A.), voir PLAU- SON (H.) [33].....	68
VOLWILLER (E.-H.) et ADAMS (R.) [61]	170, 171

W

WATT (J.-S.), voir SHORT (W.-F.) [73]	192
WEGLER (R.) et RUZICKA (A.) [41]	79
WEISMANTEL (J.), v. BRAUN (von) (J.) [56]	152
WESPHAL (O.) et JERCHEL (D.) [48]	149
WIELAND (H.) et FRESSSEL (H.) [19]	31
WOJCIK (B.) et ADKINS (H.) [59].....	159, 160
WULFF (C.), voir SKITA (A.) [20].....	31, 75, 76
WULFF (C.), voir SKITA (A.) [39].....	68
WUNDERLING (H.), voir AU- WERS (von) (K.) [38]..	68, 79

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION.	7

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES D'ALDIMINES.	19
--	----

CHAPITRE I. — OBTENTION DE QUELQUES MATIÈRES PREMIÈRES.	19
---	----

Amino-2 propane (isopropylamine), 20; Amino-1 butane (n-butylamine), 22; Amino-2 butane (butylamine-2), 22; Amino cyclohexane (cyclohexylamine), 22.

CHAPITRE II. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PRÉPARATION DES ALDIMINES.	23
--	----

CHAPITRE III. — ALDIMINES DÉRIVÉES D'ALDÉHYDES ALIPHATIQUES ET D'ALCOYLAMINES SATURÉS.	27
--	----

(N-méthyl) éthanimine (éthylidène-méthylamine), 27; (N-éthyl) éthanimine (éthylidène-éthylamine), 31; (N-propyl) éthanimine (éthylidène-propylamine), 33; (N-isopropyl) éthanimine (éthylidène-isopropylamine), 34; (N-butyl) éthanimine (éthylidène-butylamine), 35; (N-méthyl) propanimine (propylidène-méthylamine), 36; (N-éthyl) propanimine (propylidène-éthylamine), 37; (N-propyl) propanimine (propylidène-propylamine), 38; (N-butyl-2) propanimine (propylidène-butylamine-2), 39; (N-isoamyl) propanimine (propylidène-isoamylamine), 40; (N-méthyl) butanimine (butylidène-méthylamine), 41; Dérivé bisulfite, 41; (N-éthyl) butanimine (butylidène-éthylamine), 42; Dérivé bisulfite, 43; Iodométhylate, 43; (N-propyl) butanimine (butylidène-propylamine), 44; (N-isopropyl) butanimine (butylidène-isopropylamine), 45; (N-isoamyl) butanimine (butylidène-isoamylamine), 46; (N-méthyl) méthyl-2 propanimine (isobutylidène-méthylamine), 47; (N-éthyl) méthyl-2 propanimine (isobutylidène-éthylamine), 48; (N-propyl) méthyl-2 propanimine

(isobutylidène-propylamine), 49; (N-isopropyl) méthyl-2 propanimine (isobutylidène-isopropylamine), 50; (N-butyl-2) méthyl-2 propanimine (isobutylidène-butylamine-2), 51; (N-méthyl) heptanimine (heptylidène-méthylamine), 52; (N-éthyl) heptanimine (heptylidène-éthylamine), 53; Iodométhylate, 54; (N-propyl) heptanimine (heptylidène-propylamine), 54; Iodométhylate, 55; (N-éthyl) octanimine (octylidène-éthylamine), 56; (N-méthyl) nonanimine (nonylidène-méthylamine), 57; (N-méthyl) décanimine (décylidène-méthylamine), 58; Iodométhylate, 59; (N-méthyl) méthyl-2 undécanimine (méthyl-nonyléthylidène-méthylamine), 59.

CHAPITRE IV. — ALDIMINES DÉRIVÉES D'ALDÉHYDES SATURÉS ALIPHATIQUES ET D'ALCOYLAMINES ÉTHYLÉNIQUES..... 61

(N-allyl) éthanimine (éthylidène-allylamine), 62; (N-allyl) propanimine (propylidène-allylamine), 63; (N-allyl) butanimine (butylidène-allylamine), 65; (N-allyl) méthyl-2 propanimine (isobutylidène-allylamine), 66; (N-allyl) heptanimine (heptylidène-allylamine), 67.

CHAPITRE V. — A) ALDIMINES DÉRIVÉES D'ALDÉHYDES ÉTHYLÉNIQUES ALIPHATIQUES ET D'ALCOYLAMINES SATURÉES.. 68

(N-méthyl) butène-2 imine (crotonylidène méthylamine), 69; (N-propyl) butène-2 imine (crotonylidène-propylamine), 70; (N-isopropyl) butène-2 imine (crotonylidène-isopropylamine), 71.

B) ALDIMINES DÉRIVÉES D'ALDÉHYDES ÉTHYLÉNIQUES ALIPHATIQUES ET D'ALCOYLAMINES ÉTHYLÉNIQUES..... 73

(N-allyl) butène-2 imine (crotonylidène-allylamine), 73.

CHAPITRE VI. — ALDIMINES DÉRIVÉES D'ALDÉHYDES ALIPHATIQUES ET DE LA CYCLOHEXYLAMINE..... 75

(N-cyclohexyl) éthanimine (éthylidène-cyclohexylamine), 75; (N-cyclohexyl) méthyl-2 propanimine (isobutylidène-cyclohexylamine), 77; Iodométhylate, 78.

CHAPITRE VII. — ALDIMINES DÉRIVÉES D'ALDÉHYDES SATURÉS ALIPHATIQUES ET DE LA BENZYLAMINE..... 79

(N-benzyl) éthanimine (éthylidène-benzylamine), 79; (N-benzyl) propanimine (propylidène-benzylamine), 80; (N-benzyl) butanimine (butylidène-benzylamine), 81; (N-benzyl) méthyl-2 propanimine (isobutylidène-benzylamine), 82.

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE DE LA STABILITÉ ET DES TRANSFORMATIONS SPONTANÉES DES ALDIMINES	85
CHAPITRE I. — QUELQUES DONNÉES RELATIVES A L'ALTÉRATION DES ALDIMINES	90
Ethylidène-méthylamine, 91 ; Propylidène-méthyl- amine, 91 ; Butylidène-éthylamine, 92 ; Essai d'oxyda- tion de la butylidène-éthylamine, 93 ; Essai de stabi- lisation des imines, 95.	
CHAPITRE II. — RECHERCHE D'UN POLYMÈRE DÉFINI.....	97
I. — <i>Examen des résidus de rectification d'aldimines..</i>	97
Ethylidène-méthylamine, 97 ; Butylidène-éthylamine, 98 ; Heptylidène-méthylamine, 99.	
II. — <i>Recherches sur les imines vieilles.....</i>	100
Propylidène-méthylamine, 100 ; Butylidène-éthyl- amine, 101.	
CHAPITRE III. — ETUDE DE L'ALTÉRATION DES ALDIMINES D'APRÈS LA VARIATION DE LEUR INDICE DE RÉFRACTION	104
Imines dérivées de la méthylamine, 108 ; Imines déri- vées de l'aldéhyde acétique, 111 ; Imines dérivées de l'éthylamine, 113 ; Imines dérivées de la propylamine, 115 ; Imines dérivées de l'aldéhyde propionique, 116 ; Imines dérivées de l'aldéhyde butyrique, 118 ; Imines dérivées de l'aldéhyde isobutyrique, 119 ; Imines déri- vées de l'allylamine, 120 ; Imines dérivées de l'aldéhyde crotonique, 121 ; Imines dérivées de la cyclohexyl- amine, 123 ; Imines dérivées de la benzylamine, 124.	
CHAPITRE IV. — VALEURS COMPARÉES DES POINTS D'ÉBULLITION ET DES DENSITÉS DES ALDIMINES. RÉFRACTIONS MOLÉ- CULAIRES. EXALTATION DUE A LA DOUBLE LIAISON C=N.	127
A) <i>Comparaison des points d'ébullition et des densités à 0°</i>	127
Tableau des points d'ébullition et des densités à 0° (Tableau I), 128.	
B) <i>Réfractions moléculaires. Exaltation produite par la double liaison C=N</i>	132
Tableau des réfractions moléculaires des imines étudiées (Tableau II), 133 ; Tableau des réfractions moléculaires d'imines obtenues par les autres auteurs (Tableau III), 136.	

TROISIÈME PARTIE

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ALDIMINES.	141
CHAPITRE I. — HYDROGÉNATION DES ALDIMINES.	142
A) <i>Emploi des réactifs chimiques</i>	142
Hydrogénation des aldimines par l'alcool et le sodium.	145
I. — <i>Aldimines à fonction unique</i>	145
(N-propyl) amino-2 butane (propylbutylamine-2), 147; Chlorhydrate, 148; (N-méthyl) amino-1 butane (méthylbutylamine), 149; Chlorhydrate, 150; (N-éthyl) amino-1 butane (éthylbutylamine), 151; Chlorhydrate, 152; (N-propyl) amino-1 butane (Propylbutylamine), 152; Chlorhydrate, 152; Dérivé acétylé, 153; (N-isopropyl) amino-1 butane (Isopropylbutylamine), 154; Chlorhydrate, 154; Dérivé acétylé, 155; (N-butyl) amino-1 méthyl-3 butane (butylisoamylamine), 155; Chlorhydrate, 156; (N-[méthyl-2 propyl]) amino-2 butane (isobutylbutylamine-2), 156; Chlorhydrate, 157; (N-méthyl) amino-1 heptane (méthylheptylamine), 158; Chlorhydrate, 158; Dérivé benzoylé, 159; (N-éthyl) amino-1 heptane (éthylheptylamine), 159; Chlorhydrate, 159; (N-propyl) amino-1 heptane (propylheptylamine), 160; Chlorhydrate, 161; Benzène sulfonate, 161; Dérivé acétylé, 162; Dérivé benzoylé, 162; (N-éthyl) amino-1 octane (éthyl-octylamine), 163; Chlorhydrate, 163; (N-méthyl) amino-1 nonane (méthyl-nonylamine), 164; Chlorhydrate, 165; N-méthyl amino-1 décane (méthyl-décylamine), 165; Chlorhydrate, 165; Dérivé benzoylé, 166; (N-méthyl) amino-1 méthyl-2 undécane (méthyl [méthyl-2 nonyl-2] éthylamine), 167; Chlorhydrate, 167; Dérivé benzoylé, 168.	
II. — <i>Aldimines à fonction éthylénique</i>	169
(N-allyl) amino-1 butane (butylallylamine), 170; Chlorhydrate, 171; Dérivé acétylé, 172; (N-butyl) acétylamino-1 dibromo-2-3 propane, 173; (N-allyl) amino-1 heptane (heptylallylamine), 174; Dérivé acétylé, 175; (N-heptyl) acétylamino-1 dibromo-2-3 propane, 176; (N-isopropyl) amino-1 butène-2 (isopropylcrotonylamine), 177; Chlorhydrate, 177; Dérivé acétylé, 178.	
B) <i>Hydrogénation catalytique des aldimines</i>	179
Réduction catalytique des imines en présence de Nickel de Raney	180

I. — <i>Hydrogénation d'aldimines à fonction unique...</i>	182
Butylidène-propylamine, 182 ; Heptylidène-éthylamine, 184 ; Nonylidène-méthylamine, 185 ; Décylidène-méthylamine, 186.	
II. — <i>Hydrogénation d'imine à fonction éthylénique...</i>	188
Butylidène-allylamine, 188.	
CHAPITRE II. — ACTION DES ORGANO-HALOGÉNO-MAGNÉSIENS SUR LES ALDIMINES.....	192
(N-méthyl) amino-3 hexane (méthylhexylamine-3, 194 ; N-méthyl amino-4 octane (méthyl-octylamine-4), 196 ; Chlorhydrate, 197 ; (N-propyl) amino-4 heptane (propylheptylamine-4), 198 ; Action du bromure de propyl-magnésium sur l'isobutylidène-propylamine, 199 ; (N-éthyl) amino-3 nonane (éthyl-nonylamine-3), 200 ; Action du bromure de phényl-magnésium sur l'isobutylidène-cyclohexylamine, 201 ; Action du bromure de phényl-magnésium sur l'isobutylidène-benzylamine, 202.	
CHAPITRE III. — ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE SUR LES ALDIMINES. PRÉPARATION DES NITRILES α -AMINÉS....	203
(N-méthyl) amino-2 pentane-nitrile (α -méthylamino valéronitrile), 206 ; Chlorhydrate, 207 ; Picrate, 207 ; (N-propyl) amino-2 pentane nitrile (α -propylamino valéronitrile), 208 ; Chlorhydrate, 209 ; Picrate, 209 ; Hydrolyse par l'acide sulfurique, 209 ; (N-propyl) amino-2 pentanoïque (acide α -propylamino valérique), 210 ; (N-éthyl) amino-2 méthyl-3 butane nitrile (α -éthyl-amino isovaléronitrile), 211 ; Chlorhydrate, 211 ; Picrate, 212 ; (N-isopropyl) amino-2 méthyl-3 butane nitrile (α -isopropylamino isovaléronitrile), 212 ; Chlorhydrate, 213 ; Picrate, 213 ; Hydrolyse par l'eau oxygénée, 214 ; (N-isopropyl) amino-1 méthyl-3 butanamide ([N-isopropyl] amino-1 carbonamide-1 méthyl-2 propane), 214 ; (N-allyl) amino-2 méthyl-3 butane nitrile (α -allylamino isovaléronitrile), 215 ; Chlorhydrate, 216 ; Picrate, 216 ; Dérivé acétylé, 216 ; (N-isoamyl) amino-2 butane nitrile (α -isoamylamino butyronitrile), 217 ; (N-propyl) amino-2 octane nitrile (α -propylamino caprylonitrile), 218 ; (N-propyl) amino-2 octanoïque (acide α -propylamino caprylique), 219.	
CONCLUSIONS.	221
Tableau des corps obtenus.....	225, 226, 227 et 228
BIBLIOGRAPHIE.	229
INDEX ALPHABÉTIQUE DES CORPS CITÉS.....	237
INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.....	244

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :
PROPAGATION DES DÉFLAGRATIONS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 Janvier 1944.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

